

Universidad Autónoma de Madrid (UAM)
Facultad de Ciencias
Departamento de Física de Materiales (Módulo C-IV)

**Nanoestructuras autoensambladas
mediante epitaxia por haces
moleculares de InAs sobre substratos
de GaAs(001): De los puntos
cuánticos a los anillos cuánticos**

Tesis doctoral presentada por

DANIEL GRANADOS RUIZ

Y dirigida por el doctor:

Jorge M. García
Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM-CNM-CSIC)

Julio de 2006

*“Tener de todo un poco - como el pato -
que nada, vuela y anda y pone huevos[...]*”
Gloria Fuertes

1	INTRODUCCIÓN: MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS.	12
2	CRECIMIENTO MEDIANTE EPITAXIA POR HACES MOLECULARES (MBE)	16
2.1	INTRODUCCIÓN	16
2.2	LA EPITAXIA POR HACES MOLECULARES: DESCRIPCIÓN DEL REACTOR DE MBE DEL INSTITUTO DE MICROELECTRÓNICA DE MADRID	17
2.3	RECONSTRUCCIONES SUPERFICIALES DE GaAs, AlAs E In(Ga)As CON LA ORIENTACIÓN (001)	27
2.4	DIFRACCIÓN DE ELECTRONES REFLEJADOS DE ALTA ENERGÍA (RHEED)	30
2.5	CINÉTICA Y PROCESOS DURANTE EL CRECIMIENTO POR MBE: MECANISMOS DE CRECIMIENTO SOBRE SUBSTRATOS DE GaAs (001)	34
2.6	OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CRECIMIENTO: DESORCIÓN DEL ÓXIDO NATIVO Y CALIBRADO DE LAS VELOCIDADES DE CRECIMIENTO, LA TEMPERATURA DEL SUBSTRATO Y EL DOPAJE EXTRÍNSECO	37
2.6.1	<i>Calibrado de la temperatura del sustrato</i>	37
2.6.2	<i>Calibrado de las velocidades de crecimiento de GaAs, AlAs e InAs</i>	40
2.6.3	<i>Calibrado de la densidad de impurezas para el dopado intencional tipo P(dopado Be) y tipo N(dopado Si)</i>	46
2.7	BIBLIOGRAFÍA	47
3	TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN EX SITU	52
3.1	MICROSCOPÍA DE FUERZAS ATÓMICAS (AFM)	53
3.2	MICROSCOPÍA POR TRANSMISIÓN DE ELECTRONES EN SECCIÓN TRANSVERSAL (XTEM)	55
3.3	MICROSCOPÍA TÚNEL DE BARRIDO EN SECCIÓN TRANSVERSAL (XSTM)	57
3.4	FOTOLUMINISCENCIA (PL)	59
3.5	ESPECTROSCOPIA DE CAPACITANCIA-VOLTAJE	63
3.6	BIBLIOGRAFÍA	64
4	CONTROL SOBRE LA MORFOLOGÍA, DENSIDAD Y EMISIÓN ÓPTICA DE NANOESTRUCTURAS AUTOENSAMBLADAS DE IN(Ga)AS SOBRE GaAs (001): DE LOS PUNTOS A LOS ANILLOS CUÁNTICOS	66
4.1	INTRODUCCIÓN	66
4.2	DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA Y CRECIMIENTO DE LAS MUESTRAS	67
4.3	CONFINAMIENTO CUÁNTICO Y EMISIÓN ÓPTICA DE QDs Y QRS: EL POTENCIAL HARMÓNICO BIDIMENSIONAL Y LAS REGLAS DE SELECCIÓN	70
4.4	PUNTOS CUÁNTICOS DE InAs SOBRE GaAs(001): CONTROL SOBRE EL TAMAÑO, DENSIDAD Y EMISIÓN ÓPTICA A TRAVÉS DEL CRECIMIENTO	74
4.4.1	<i>Influencia de la temperatura del sustrato durante el autoensamblado de QDs y posterior recubrimiento con GaAs</i>	79
4.4.2	<i>Influencia del flujo y tipo de Arsénico</i>	84
4.4.3	<i>Influencia de la velocidad de crecimiento y del espesor de InAs depositado</i>	87
4.4.4	<i>Propiedades de QDs optimizados: Morfología, densidad y dependencia de las propiedades ópticas con la temperatura y la potencia de excitación</i>	88
4.5	CRECIMIENTO DE ANILLOS CUÁNTICOS DE In(Ga)AS SOBRE GaAs(001)	95
4.5.1	<i>Introducción: Recubrimiento parcial de QDs con GaAs</i>	95
4.5.2	<i>Influencia de la temperatura del sustrato y el tipo de arsénico</i>	96

4.5.3	<i>Influencia del espesor del recubrimiento parcial de GaAs y de la velocidad de crecimiento de GaAs empleada durante el recubrimiento parcial.</i>	99
4.5.4	<i>Propiedades ópticas de QRs optimizados: Dependencia con la temperatura y la potencia de excitación.</i>	100
4.6	MODELO DE FORMACIÓN DE ANILLOS CUÁNTICOS	106
4.7	CONCLUSIONES	108
4.8	BIBLIOGRAFÍA	109
5	APILAMIENTO DE CAPAS CON ANILLOS CUÁNTICOS DE INAS SOBRE GAAS(001)	116
5.1	INTRODUCCIÓN	116
5.2	DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA Y CRECIMIENTO DE LAS MUESTRAS	117
5.3	RESULTADOS DE PL Y AFM	120
5.4	RESULTADOS DE XTEM	122
5.5	CONCLUSIONES	124
5.6	BIBLIOGRAFÍA	124
6	ESPECTROSCOPIA DE CAPACITANCIA-VOLTAJE APLICADA AL ESTUDIO DE PUNTOS CUÁNTICOS Y ANILLOS CUÁNTICOS	128
6.1	INTRODUCCIÓN	128
6.2	LA ESPECTROSCOPIA DE CAPACITANCIA-VOLTAJE. EL PROCESO DE MEDIDA Y MONTAJE DE UN SISTEMA EXPERIMENTAL EN EL IMM PARA LA MEDIDA DE ESPECTROS DE CAPACITANCIA- VOLTAJE INTEGRADO CON UN SISTEMA DE FOTOLUMINISCENCIA	130
6.3	DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA Y CRECIMIENTO DE LAS MUESTRAS	133
6.4	TECNOLOGÍA DE FABRICACIÓN DE DIODOS SCHOTTKY	134
6.5	ESTUDIO DE LA CAPACIDAD GEOMÉTRICA Y ALTURA DE LA BARRERA SCHOTTKY EN DISPOSITIVOS TIPO N Y TIPO P SIN NANOESTRUCTURAS EN LA ZONA ACTIVA	136
6.6	CARACTERIZACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS DE INAS SOBRE GAAS (001) MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE CAPACITANCIA-VOLTAJE	137
6.7	CARACTERIZACIÓN DE ANILLOS CUÁNTICOS DE INAS SOBRE GAAS (001) MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE CAPACITANCIA-VOLTAJE	140
6.8	CONCLUSIONES	142
6.9	BIBLIOGRAFÍA	144
7	CONCLUSIONES GENERALES	148
8	APÉNDICE A	152
9	LISTADO DE PUBLICACIONES RELACIONADAS CON ESTE TRABAJO	154

1 Introducción: Motivación y Objetivos.

Desde que a principios de la década de los 90 aparecieran las primeras publicaciones referidas a los puntos cuánticos auto-ensamblados, se ha tratado de controlar sus propiedades mediante diversas técnicas. Una de estas técnicas para modificar las propiedades de confinamiento cuántico de puntos cuánticos auto-ensamblados (QDs) por epitaxia de haces moleculares (MBE) de InAs sobre GaAs(001), es mediante su recubrimiento con una capa de GaAs de un espesor menor que la altura de los mismos. (Appl. Phys. Lett., Vol.71, No.14, 2015, 1997) . Mediante esta técnica, se modifica en gran medida el tamaño y la morfología de los puntos cuánticos iniciales, lo que da lugar a cambios en sus propiedades de confinamiento y emisión óptica. Particularmente interesante resulta la obtención, bajo determinadas condiciones de crecimiento, de estructuras con forma de anillo (anillos cuánticos o QRs), que eventualmente podrían presentar propiedades propias de sistemas anulares, tales como la captura de corrientes persistentes o efectos de desfase del tipo Aharonov-Bohm. Sin embargo, durante años posteriores, no hubo publicaciones que reprodujeran estos resultados en otros laboratorios del mundo. Esto fue debido principalmente a la dificultad de reproducir las condiciones adecuadas de fabricación entre los diferentes sistemas de crecimiento epitaxial.

El principal objetivo de esta tesis es estudiar detalladamente cómo y por qué se obtienen anillos cuánticos a partir de puntos cuánticos bajo determinadas condiciones de crecimiento; y realizar una descripción detallada de las condiciones de crecimiento necesarias para que esta transformación tenga lugar. Se pretende con esto establecer una metodología reproducible en cualquier sistema de epitaxia de haces moleculares. Se estudiarán las propiedades de morfología QRs embebidos en matrices de GaAs mediante técnicas de microscopía en sección transversal, y de capas apiladas de QRs. Así mismo, se pretende demostrar que existen diferencias esenciales en las propiedades de confinamiento cuántico entre los puntos cuánticos y los anillos cuánti-

cos. Se estudiarán para ello las propiedades de emisión óptica (fotoluminiscencia) y las características de los espectros de capacitancia voltaje de puntos cuánticos y anillos cuánticos embebidos en dispositivos del tipo diodo Schottky.

El trabajo presentado en esta memoria ha sido desarrollado en el grupo de epitaxia de haces moleculares del Instituto de Microelectrónica de Madrid (IMM-CNM-CSIC). Las muestras han sido fabricadas en el reactor de epitaxia de haces moleculares del propio centro. La morfología de QDs y QRs se caracterizó mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM) y se caracterizaron las propiedades ópticas en el rango de temperaturas de 15 a 300K, mediante fotoluminiscencia (PL) a diferentes potencias de excitación. Esta caracterización se empleó como realimentación de los parámetros de crecimiento con el fin de optimizar la formación de QR a partir de QDs. Esto permitió controlar las propiedades de confinamiento cuántico, y por tanto, la emisión de PL a temperatura ambiente en el rango de 1250 nm. a 950nm.

Una vez optimizada la formación de QRs, se realizó un estudio de las propiedades de capas apiladas de QRs mediante AFM y PL. En colaboración con la Universidad de Cádiz, se estudiaron mediante microscopía de transmisión de electrones en sección transversal (XTEM), las propiedades de capas simples y apiladas de QRs enterrados en matrices de GaAs. En colaboración con la Universidad de Eindhoven (Holanda), se estudiaron mediante microscopía túnel de barrido en sección transversal (XSTM), la morfología y la composición de capas simples y apiladas de QRs enterrados en matrices de GaAs.

Se empleó la espectroscopia de capacitancia-voltaje combinada con la PL a baja temperatura para estudiar la estructura de niveles energéticos de QDs y QRs. Para ello se diseñaron, fabricaron y procesaron estructuras del tipo diodo Schottky tipo N(para los niveles electrónicos) y tipo P (para los niveles de huecos) con QDs y QRs embebidos en su interior, así como muestras sin nano-estructuras para el estudio de la capacidad geométrica.

Durante la realización de esta tesis se realizaron dos estancias breves. Una de 6 meses en el grupo de Nano-Óptica de la universidad Heriot-Watt (Eldimburgo, Escocia) dirigido por el Dr. Richard Warburton, donde se estudiaron las propiedades ópticas de QRs aislados, mediante espectroscopia confocal a baja temperatura(4.2K), bajo la acción de campos eléctricos verticales y laterales. Y otra de una semana en la Universidad Católica de Lovaina (Bélgica), dirigido por el Profesor Víctor Moshchalkov donde se estudio la magneto-fotoluminiscencia a baja temperatura(4,2K) y altos campos magnéticos(50T) de capas simples de QDs y QRs, y de capas apiladas de QRs.

2 Crecimiento mediante epitaxia por haces moleculares (MBE)

2.1 Introducción

Sin duda alguna, gran parte del trabajo y esfuerzo realizado durante esta tesis doctoral se ha dedicado a la fabricación de muestras sobre sustratos de GaAs (001), en el reactor de epitaxia por haces moleculares (MBE del inglés “*Molecular Beam Epitaxy*”) del IMM. Por eso, este capítulo es una parte esencial de esta memoria y se le ha dedicado una atención especial. El objetivo del capítulo no es solamente describir la técnica de fabricación mediante MBE, sino además realizar una descripción detallada de los parámetros de crecimiento empleados para la fabricación de las muestras estudiadas en esta tesis y de cómo controlarlos, de tal modo que se puedan reproducir en el futuro no sólo en el reactor del IMM sino en otros reactores de MBE.

El capítulo se desarrollará de la siguiente manera. Primero se realizará una descripción general de la técnica de crecimiento epitaxial, así de cómo es un reactor de MBE y sus partes más importantes. Se realizará una descripción detallada del reactor de MBE del IMM, ya que todas las muestras estudiadas durante esta tesis, han sido fabricadas en él. Debido a que las condiciones de crecimiento dependen fuertemente del material empleado y de sus propiedades en la superficie, se dedicará un apartado a la descripción de las reconstrucciones superficiales de los materiales empleados en este trabajo, GaAs, InAs y AlAs en la superficie (001). Este apartado es de vital importancia puesto que las reconstrucciones superficiales de estos materiales se han empleado en esta tesis doctoral para calibrar y controlar las condiciones de crecimiento. Con el fin de monitorizar las diferentes reconstrucciones superficiales y los procesos

de crecimiento se ha empleado la técnica de caracterización in-situ de difracción de electrones reflejados de alta energía, esta técnica es esencial en cualquier reactor de MBE y por tanto el siguiente apartado estará dedicado a ella. Una vez explicados estos conceptos, se describirán brevemente la cinética y los diferentes procesos que tienen lugar durante el crecimiento mediante MBE, así como los diferentes parámetros que se emplean para controlarlos. Por último, se dedica especial atención al calibrado de los parámetros de crecimiento: Temperatura del sustrato, Temperatura de las células de efusión (o velocidades de crecimiento), presiones de haz equivalentes y especies químicas de elemento V (As_2 o As_4 en nuestro caso). Ya que durante la realización de este trabajo se han empleado múltiples parámetros de control con el fin de obtener una alta reproducibilidad en las propiedades de las muestras estudiadas.

2.2 La epitaxia por haces moleculares: Descripción del reactor de MBE del instituto de microelectrónica de Madrid

Existen múltiples técnicas de deposición de películas delgadas en función de sus aplicaciones y de los diferentes materiales que se emplean para fabricarlas, tales como el “sputtering” reactivo para óxidos, la evaporación mediante bombardeo de electrones para metales, la ablación láser para óxidos magnéticos, etc. De todas ellas, el MBE es una de las más asentadas y estudiadas para la fabricación de heteroestructuras semiconductoras y dispositivos de materiales III-V, II-VI o IV-VI, tanto en la investigación fundamental como industrialmente¹.

Se denomina epitaxia por haces moleculares al crecimiento de películas delgadas que se obtiene al hacer reaccionar uno o varios haces moleculares en la superficie de un sustrato que se encuentra a una temperatura elevada, entre 300 y 650 °C para semiconductores III-V, en condiciones de ultra alto vacío (UHV, del inglés “*Ultra High Vacuum*”). Cuando las condiciones de la reacción son adecuadas, la película delgada crece reproduciendo la estructura cristalina en la superficie del sustrato, de ahí la denominación de epitaxia o crecimiento epitaxial (del griego “*epi*”=sobre y “*taxis*”=orden)². Existen diversas variantes del MBE dependiendo de la naturaleza de los flujos empleados para transportar los elementos reactivos si bien se agrupan en dos grandes grupos, **A**) los que emplean elementos químicamente puros, sólidos o líquidos, para generar los flujos mediante la efusión de gas sublimado o evaporado térmicamente, que denominaremos MBE y que es el método empleado en el reactor de MBE del IMM y que se ha utilizado para fabricar las muestras de esta tesis; y **B**) Los que emplean flujos de gas de compuestos químicos (generalmente metal-orgánicos en el caso de semiconductores) que al reaccionar en la superficie generan un gas residual que es extraído de la campana de vacío, y se suele denominar epitaxia en fase vapor (VPE del inglés “*Vapour Phase Epitaxy*”)³. Si bien la técnicas de deposición epitaxial comenzaron aplicándose a sistemas semiconductores como el GaAs, el AlAs o el Si,

hoy día es una técnica extendida a multitud de materiales como semiconductores II-VI, III-V, materiales metálicos, óxidos o materiales orgánicos

La principal ventaja de las técnicas epitaxiales aplicadas a los materiales semiconductores, es que permiten obtener materiales con una extraordinaria pureza tanto homoepitaxiales (material o compuesto, como el Si o el GaAs) como heteroepitaxiales (SiGe sobre Si, CdTe sobre HgTe, InAs sobre GaAs o InAs sobre InP) controlando con gran precisión la calidad de las intercaras. Además es una técnica fundamental en el desarrollo y fabricación de dispositivos (como transistores de alta velocidad o diodos emisores de luz) pues permite modular el nivel de dopado en cada material de manera intencional. Las ideas fundamentales que permitieron el desarrollo de las técnicas de MBE para materiales semiconductores, se deben al método de “las tres temperaturas” propuesto por Günther en 1958^{4,5} y que se comentará en el apartado 2.5. si bien la técnica fue desarrollada unos diez años después por J. R. Arthur y A.Y. Cho, que investigaron la interacción entre flujos de Ga y As₂ y una superficie de GaAs (001)^{6,7,8}.

Una condición necesaria para que el crecimiento mediante MBE tenga éxito es que las reacciones entre los haces moleculares y el sustrato tengan lugar en condiciones de ultra alto vacío (UHV, del inglés “*Ultra High Vacuum*”), el UHV no sólo requiere presiones de base inferiores a 10^{-10} mbar, sino también la ausencia de moléculas de agua fisi-sorbidas y quimi-sorbidas en las paredes internas de la campana de vacío, condición que sólo se consigue calentando la misma durante varios días a temperaturas típicas de 180 °C (proceso que se conoce como “horneo” de la campana). Las condiciones de UHV minimizan la incorporación de impurezas durante el crecimiento del cristal debido a que el recorrido libre medio de las moléculas o átomos que conforman el haz molecular en dichas condiciones, es mucho mayor que la distancia entre el punto de origen del haz y la superficie del sustrato, por tanto, la posible interacción entre los haces y las moléculas del gas residual es mínima. Además, en condiciones de UHV la contaminación de la superficie del sustrato por incorporación directa de las moléculas del gas residual es mínima^{9,10}.

Los haces moleculares se obtienen a partir de la sublimación o evaporación de elementos sólidos o líquidos mediante células de efusión del tipo knudsen, dentro de la campana de UHV. En este tipo de células el material que se desea evaporar es introducido en un crisol de material cerámico (generalmente Nitruro de Boro Piroclítico o PBN) muy resistente a las altas temperaturas y que una vez desgasificado adecuadamente, se mantiene inerte en condiciones de crecimiento por MBE (esto es, no reacciona con los haces moleculares, ni desgasifica contaminantes a las temperaturas de trabajo). Rodeando al crisol se encuentra una resistencia (generalmente de Tantalio o Tungsteno) por la que se hace pasar una corriente, y que permite calentar el material que contiene el crisol. De este modo se obtiene un haz molecular mediante sublimación o evaporación del material, cuyo flujo es directamente proporcional a la temperatura del crisol. Para controlar la temperatura se coloca un termopar en contacto con la base del crisol, cuya salida se conecta a un controlador de temperatura que gestiona la potencia necesaria que debe circular por la resistencia para que la temperatura medida en la base del crisol se mantenga constante, mediante un bucle de realimentación elec-

trónica. La velocidad de crecimiento de la capa es directamente proporcional al flujo del material evaporado y depende exponencialmente de la temperatura de la célula, que es el parámetro de control. Con el fin de evitar la pérdida de calor por radiación, minimizar el consumo de potencia y uniformar la temperatura, toda la célula se rodea de pantallas reflectoras (generalmente fabricadas con molibdeno o tantalio). Esto es fundamental, puesto que para poder mantener una velocidad de crecimiento constante y uniforme, es necesario mantener estable la temperatura de la célula. En algunos casos, se rodea a la célula o parte de ella por un serpentín por el que se hace circular agua con un caudal y una temperatura constante. Se evita de este modo un posible sobrecalentamiento de algunos puntos determinados de la célula (como soldaduras), y al mismo tiempo se mejoran la uniformidad y estabilidad de la temperatura, puesto que la disipación de calor en el entorno del serpentín se mantiene constante. Las pantallas reflectoras y el serpentín de refrigeración minimizan la aparición de puntos calientes en la campana de UHV, que actuarían como fuentes de contaminación de la

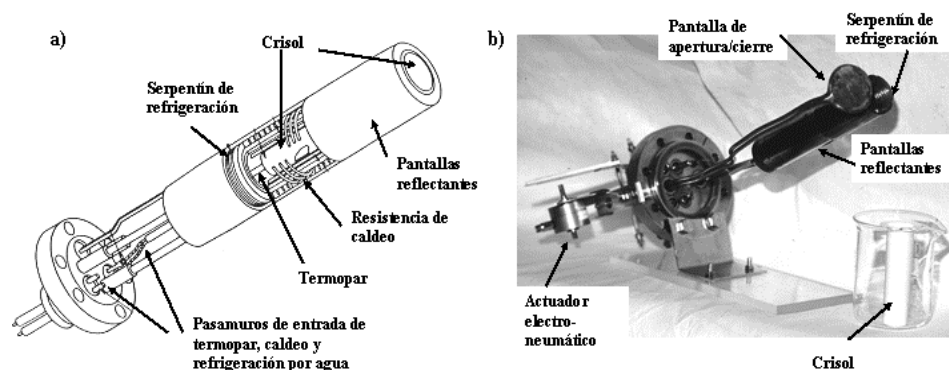


Figura 2.1: (a) Esquema de una célula de efusión tipo Knudsen para materiales del grupo III o dopantes (Si o Be en nuestro caso) (tomada de la referencia 10). (b) Fotografía de la célula empleada en esta tesis para la evaporación de In y que ha sido fabricada en el IMM.

epitaxia. Es importante destacar la necesidad de apantallar la radiación de las células con el fin de evitar la interacción entre células adyacentes (fenómeno conocido como “*cross talking*”) que modificaría la temperatura de las células de una manera no controlada.

El diseño y geometría de la célula de efusión dependen del material que se desea evaporar, nosotros distinguiremos dos grupos, las que se emplean para la evaporación de elementos del Grupo III y dopantes, y las que se emplean para la evaporación de elementos del grupo V. Un esquema de una célula Knudsen para la evaporación de elementos del grupo III (Ga, Al, In) o dopantes (Si, Be) se muestra en la figura 2.1 (a), también se muestra una fotografía (figura 2.1 (b)) de la célula para evaporación de In empleada en esta tesis, y que ha sido fabricada en el IMM. Como se observa en la fotografía, en este tipo de células es posible interrumpir de manera controlada el flujo evaporado, mediante una pantalla deflectora que se puede interponer en la

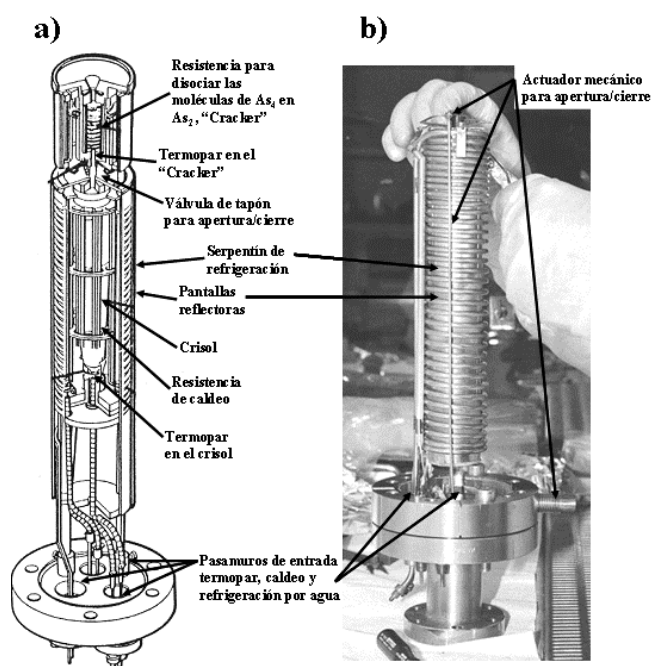


Figura 2.2: (a) Esquema de una célula de efusión tipo Knudsen para materiales del grupo V (tomada de la referencia 10) (b) Fotografía de la célula empleada en esta tesis para la evaporación de As_2 o As_4 , y que ha sido fabricada en el IMM.

unos 1000 °C y permite disociar térmicamente los tetrámeros de elemento V en dímeros (As_4 en As_2 o P_4 en P_2). Este filamento se llama "Cracker", y su temperatura se suele controlar mediante un termopar adicional. Una fotografía de la célula empleada en esta tesis para la evaporación de As_4 y As_2 puede verse en la figura 2.2(b) y que ha sido fabricada y diseñada en el IMM.

En la figura 2.3¹¹ se muestra un esquema simplificado de la metodología empleada en el crecimiento de heteroestructuras semiconductoras de materiales III-V mediante MBE. El esquema ilustra el crecimiento de un semiconductor dopado tipo n. El sustrato monocristalino es calentado mediante una resistencia de tantalio, y su temperatura es monitorizada mediante un termopar próximo a la parte trasera del sustrato, y se controla mediante un controlador de temperatura. Como veremos más adelante, la temperatura del sustrato es un parámetro crítico para la calidad y reproducibilidad de las muestras, y es difícil de controlar.

La apertura y cierre de las diferentes pantallas permite seleccionar los materiales a evaporar, y el tiempo de duración del pulso abierto-cerrado de cada pantalla, determina la cantidad de material depositado. El dopado intencional se controla de la misma manera. Los flujos de las diferentes células pueden medirse en unidades de presión equivalente (BEP, del inglés "Beam Equivalent Pressure") mediante un ma-

boca de la célula, el flujo se restablece retirando la pantalla. Estas pantallas se accionan desde el exterior, y mediante su empleo se controla la cantidad de material depositado (evaporado) con mucha precisión ($\sim 0.01MC$). En el caso de las células para evaporación de elementos del grupo V (As , P) el diseño de las células es diferente, tal y como se muestra en la figura 2.2 (a). En este caso, el flujo se interrumpe sellando la boca del crisol mediante un tapón de cuarzo. Además, el flujo de moléculas se hace pasar por un filamento caliente (fabricado de tungsteno o tantalio) situado en la boca de la célula. Este filamento alcanza temperaturas de

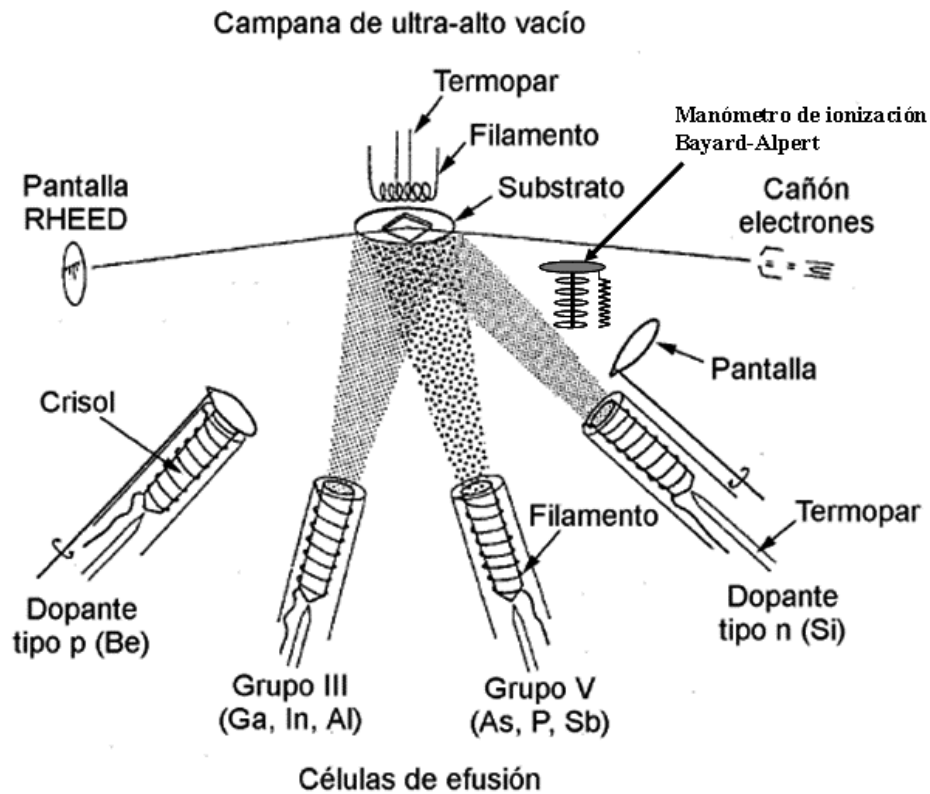


Figura 2.3: Esquema simplificado del proceso de crecimiento de semiconductores III-V mediante MBE (tomado de la referencia 11 y modificada)

nómetro de ionización que puede colocarse en la posición en la que estaría el sustrato, y luego retirarse durante el crecimiento. La velocidad de crecimiento de la epi-capa es proporcional a los flujos de los haces moleculares, y por tanto puede establecerse una correspondencia entre velocidad de crecimiento (V_c) y BEP . Este método es empleado en muchos laboratorios para fijar las temperaturas de las diferentes células, a las V_c deseadas; veremos en la sección 2.6 las precauciones que se deben tomar al emplear correspondencias $BEP-V_c$.

Como se observa en la figura, el ángulo relativo entre la dirección normal a la superficie del sustrato y el eje de las células (eje del crisol) motiva la aparición de un gradiente en el espesor depositado. Este gradiente depende de factores geométricos como el ángulo relativo, la divergencia del haz molecular y la distancia entre las células y el sustrato. En algunos casos, como en el crecimiento de nanoestructuras auto-ensambladas, este gradiente puede resultar beneficioso para controlar la densidad de nanoestructuras por unidad de área, si bien en la gran mayoría de los casos es necesario minimizar sus efectos, pues da lugar a desuniformidades de composición, dopado intencional, etc., que modifican y perjudican la calidad y propiedades de las heteroestructuras que se desean obtener. Estos efectos se minimizan, haciendo rotar el sustrato-

to sobre la dirección normal a la superficie de crecimiento. Debido a las bajas V_c (entre 0.15 y 1.5 $\mu\text{m/h}$), velocidades de rotación bajas (entre 5 y 20 rev/min) son suficientes.

Las principales ventajas del crecimiento mediante MBE frente a otras técnicas de deposición epitaxial para semiconductores III-V se resumen a continuación¹²:

- La rápida velocidad de actuación de los mecanismos de apertura/cierre de las células (pantallas o tapones) junto con el control de la temperatura de las células de efusión, permiten controlar con mucha precisión los flujos de los distintos haces moleculares. Así, es posible obtener intercaras abruptas entre los diferentes materiales epitaxiados y controlar con gran precisión el dopado intencional o la composición de las heteroestructuras, a lo largo de la dirección de crecimiento.
- Las bajas V_c (entre 0.15 y 1.5 $\mu\text{m/h}$) permiten controlar el espesor de las capas depositadas a lo largo de la dirección de crecimiento con resolución atómica y de forma reproducible.
- La temperatura del sustrato durante el crecimiento en condiciones de MBE (entre 400 y 650 °C) no es excesivamente elevada, con lo que se reducen de manera considerable los efectos de la interdifusión de elementos y de los dopantes en las intercaras. Este es un efecto que tiene consecuencias drásticas en las propiedades (morfología y confinamiento cuántico) de nanoestructuras autoensambladas, como se describirá en el capítulo 1.
- En condiciones óptimas de crecimiento, se produce una mejora progresiva de la planicidad* de la superficie, debido a los mecanismos de crecimiento, que se comentarán en la sección 2.5.
- El MBE permite la caracterización “*in-situ*” y en tiempo real de los procesos de crecimiento, de la calidad de la superficie o de la incorporación y la contribución a la tensión acumulada de diferentes elementos durante el crecimiento; mediante diversas técnicas como la difracción de electrones, la reflectancia diferencial, o la medida de la evolución de la tensión durante el crecimiento de heteroestructuras y nanoestructuras^{11, 13}.

Un esquema del sistema de crecimiento mediante MBE del IMM en el cual se han fabricado las muestras con las que se ha realizado esta tesis doctoral, se presenta en la figura 2.4.¹³. El sistema está compuesto de dos reactores independientes, llamados MBEII y MBEIII, comunicados entre sí mediante diversas cámaras que permiten la introducción/extracción de las muestras al sistema, así como su transferencia al reactor o su caracterización “*in situ*”; todas las campanas están comunicadas/aisladas entre sí a través de válvulas de UHV. Los dos reactores constan de las siguientes células de efusión: Ga, Al, In, As₂/As₄, P₂/P₄, H, y Si, Be como dopantes n y p respectivamente. El MBEII consta, además, de una célula de Sb.

Ambos sistemas están preparados para trabajar con sustratos de 2 o 3 pulgadas de diámetro. Sin embargo, en la mayoría de las muestras que se fabrican, no es

* Consultada la RAE sobre cómo expresar en castellano la cualidad de plano, la Comisión de Vocabulario Científico y Técnico respondió: “La Comisión de Vocabulario Científico y Técnico ha estudiado ya esta cuestión y ha resuelto proponer la adición de la palabra “planicidad” para la 23.ª edición del DRAE, cuyos trabajos preparatorios están en curso.”

necesario emplear superficies tan amplias para su posterior caracterización. Por tanto, se emplean como sustratos porciones clivadas de unos 2x2 cm² a partir de obleas más grandes. Estos pequeños sustratos se pegan mediante indio en la superficie de obleas de silicio de 3'' que actúan de porta-sustratos. Los porta-sustratos se montan en un carro transportador fabricado en acero, con capacidad para cuatro obleas (ver figura 2.5).

El carro con los sustratos se introduce al sistema a través de las esclusas de entrada. Cada sistema consta de una esclusa de entrada aislada del resto del sistema mediante una válvula de UHV; que está bombeada mediante una bomba turbo molecular acoplada a una bomba rotatoria, y alcanza presiones base de 10⁻⁹ mbar. Un sistema

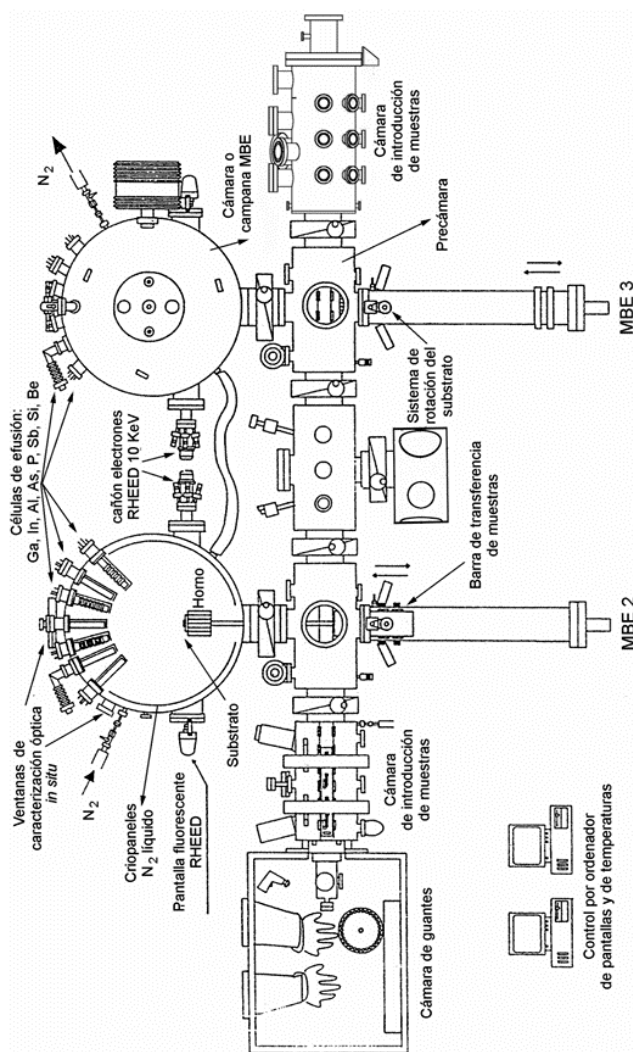


Figura 2.4: Esquema del sistema de crecimiento mediante epitaxia por haces moleculares del Instituto de microelectrónica de Madrid, empleado para fabricar las muestras de este trabajo de investigación (todas ellas fabricadas en el reactor MBEII). El sistema está compuesto de dos reactores independientes, comunicados entre sí por diversas cámaras. Éstas permiten la introducción/extracción, transferencia y caracterización de las muestras. (Tomada de la referencia 13)

de venteo mediante nitrógeno seco, permite romper el vacío en la esclusa de manera controlada hasta obtener presión atmosférica, para introducir/extraer el carro; y evita la entrada de vapor de agua a la campana, lo que permite obtener nuevamente condi-

ciones de UHV una vez introducido/extraído el carro mediante un breve horneo.

Este horneo rápido se realiza con un sistema de lámparas halógenas que calientan el interior de la esclusa, evaporando el posible agua adsorbida en las paredes, el carro o los substratos. Todo el proceso de carga/descarga hasta recuperar las condiciones de UHV se realiza en menos de una hora. Una vez en el interior del sistema, el carro transportador puede moverse de una esclusa a otra a través de las campanas intermedias mediante un sistema de raíles, actuado desde el exterior mediante manipuladores mecánicos rotatorios.

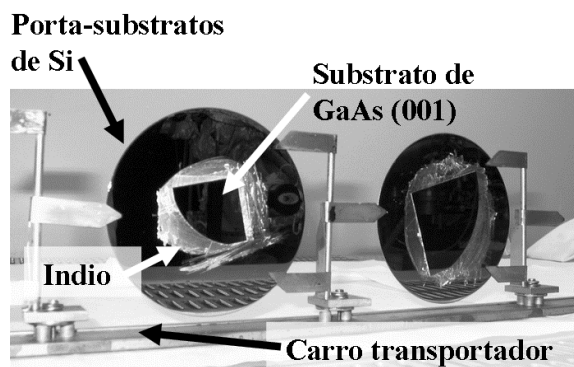


Figura 2.5: Fotografía de dos de las cuatro obleas porta-substratos montadas en el carro transportador. Se observan también los substratos de GaAs(001) pegados con indio.

Cada esclusa de entrada está conectada a una pre-cámara, donde se realiza la transferencia del carro transportador al horno del substrato mediante una barra de transferencia, actuada desde el exterior mediante un sistema magneto-mecánico. Esta barra de transferencia también actúa de sistema de sujeción del substrato (o del porta-substratos de Si) y del horno durante la epitaxia. Ambas pre-cámaras están bombeadas mediante bombas iónicas con elementos de titanio y alcanzan presiones base de 10^{-10} mbar cuando están aisladas del resto de campanas. La barra de transferencia se introduce en el reactor durante el crecimiento de las muestras por lo que la pre-cámara está comunicada con el reactor durante el proceso. Cada pre-cámara consta de un detector de masas cuadrupolar que permite monitorizar las especies químicas presentes en la atmósfera de UHV, así como sus proporciones con respecto a la presión base.

Cada reactor consta de dos bombas iónicas con elementos de titanio, una sublimadora de titanio y un sistema de criobombeo formado por un serpentín que rodea las paredes del reactor y una cazoleta en la base del reactor; por las que se hace circular nitrógeno líquido durante los procesos de crecimiento. La presión base del reactor cuando las células de efusión no están encendidas y se hace circular nitrógeno líquido por el sistema de criobombeo puede llegar a alcanzar 10^{-12} mbar (fuera del rango del manómetro de ionización Bayard-Alpert empleado). La presión base típica durante los procesos de crecimiento con las células de efusión a temperatura de trabajo y las pantallas cerradas es de 10^{-9} mbar. Cada reactor consta de un cañón de electrones y una pantalla fosforescente para la caracterización "*in situ*" mediante difracción de electrones, técnica que será explicada en la sección 2.4, y de una ventana de observación

enfrentada al sustrato y que permite realizar diversas técnicas de caracterización óptica “*in situ*” y en tiempo real durante los procesos de crecimiento, tales como la reflectancia diferencial^{13, 14, 15} o la medida de la evolución de la tensión^{11, 16, 17}.

En la figura 2.6 puede observarse una fotografía del exterior del reactor MBEII del IMM, donde pueden verse etiquetadas las posiciones de las células de efusión, la ventana de observación o el cañón de electrones. Asimismo puede observarse el complejo entramado de cables y tubos empleados para la alimentación eléctrica de las células, su refrigeración, y para lectura de los termopares. En la figura 2.7 se muestra una fotografía del interior del reactor MBEIII tomada desde la posición en la que se encontraría el sustrato; la fotografía fue tomada a través de la brida que sujeta el cañón de electrones.

Las pre-cámaras de cada reactor están comunicadas entre sí mediante una campana (llamada “Auger”) que sirve de unión entre los dos sistemas, y que permite realizar espectroscopia Auger de las muestras fabricadas sin necesidad de exponer la superficie a presión atmosférica, esta campana consta de bombeo de iónica (10^{-9} mbar). Esta campana se emplea como aparcamiento del carro transportador durante los procesos de crecimiento. El “Auger” está comunicado con una cámara donde se encuentra instalado con un microscopio túnel de barrido. La apertura y cierre de las pantallas o tapones de las diferentes células de efusión están controladas por un sistema de “actuadores” electro-neumáticos muy rápidos diseñado en el IMM, que funcionan con aire a presión. Los actuadores son rotatorios lo que minimiza el impacto al final del

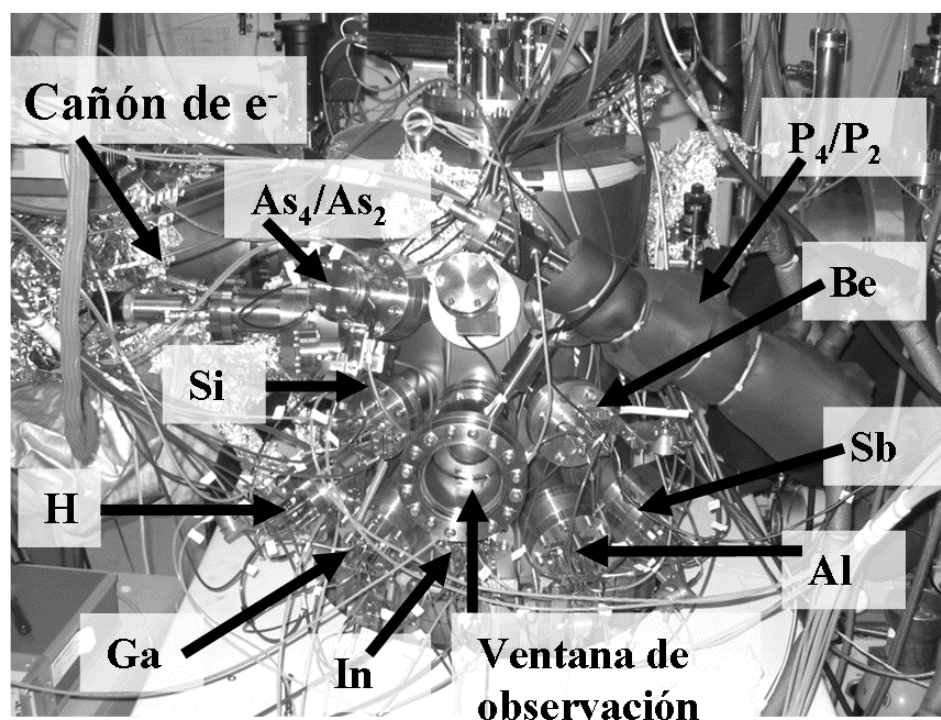


Figura 2.6: Fotografía del reactor del sistema MBEII del IMM visto desde el exterior.

ciclo de apertura/cierre. La rápida respuesta de las electro-válvulas (~ 0.05 s) permite tiempos de apertura/ cierre del orden de $t_{\text{On} \rightarrow \text{Off}} = t_{\text{Off} \rightarrow \text{On}} \sim 0.1$ s. Además el sistema de tapones que controla la apertura/cierre de las células de elemento V ha sido fabricado y diseñado en el IMM, y permite obtener una relación de flujos $\Phi_{\text{on}}/\Phi_{\text{off}} > 150$. Todo el

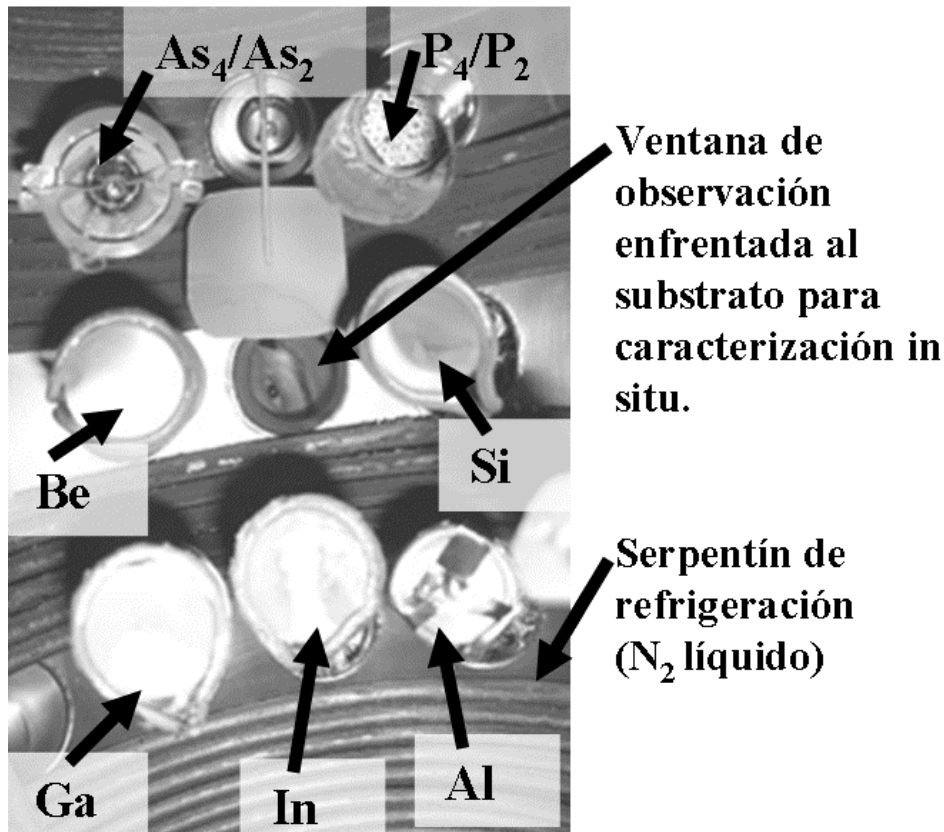


Figura 2.7: Fotografía del interior del reactor MBEIII tal y como se ve desde la posición del sustrato.

sistema: alimentación y temperatura del sustrato, células de efusión y “*crackers*”; así como la apertura y cierre de las pantallas/tapones de las células, está gestionado por ordenador, lo que permite un excelente control y reproducibilidad de los procesos de crecimiento (espesores depositados, composición y dopado intencional).

Todas las muestras investigadas durante el desarrollo de esta tesis doctoral han sido fabricadas en el sistema MBEIII, empleando sustratos de GaAs(001) y las células de efusión de: As_2/As_4 , Ga, Al, In, y Si, Be, como dopantes n y p respectivamente.

Antes de continuar hablando de los procesos y mecanismos que tienen lugar durante el crecimiento mediante MBE, es necesario introducir brevemente las diferentes superficies en donde dichos procesos tienen lugar.

2.3 Reconstrucciones superficiales de GaAs, AlAs e In(Ga)As con la orientación (001)

Durante el crecimiento mediante MBE, todos los mecanismos físico-químicos que dan lugar a la epitaxia, tales como la cinética de incorporación o desorción, la difusión por la superficie, la interdifusión, etc., tienen lugar en la superficie del sustrato. Por tanto, las reconstrucciones superficiales del sustrato son determinantes a la hora de controlar y comprender el crecimiento mediante MBE. Con el fin de facilitar la comprensión de capítulos posteriores, en este apartado realizaremos una brevisima descripción de las reconstrucciones superficiales más relevantes encontradas durante la fabricación de las muestras de esta tesis, en superficies con la orientación (001) de GaAs, AlAs o In(Ga)As.

En las superficies de semiconductores III-V, cuya estructura cristalográfica en volumen es la zinc-blenda¹⁸, los átomos de la superficie no pueden formar enlaces con átomos de capas superiores, apareciendo enlaces “colgantes” (o “dangling bonds” en inglés). Con el fin de minimizar su energía, estos átomos distribuyen la carga en la superficie de tal modo que se formen enlaces entre átomos adyacentes, disminuyendo así el número de enlaces colgantes. Se forman así dímeros entre los átomos de la superficie que pueden ser III-III, V-V, o heterodímeros III-V, dependiendo de la temperatura del sustrato, y de la naturaleza y magnitud de los flujos a los que se somete la superficie del mismo.

En las condiciones de MBE en las que se han fabricado las muestras de este trabajo, las temperaturas del sustrato oscilan entre los 400 y los 650 °C y la presión de arsénico (As_2 o As_4) de 1 a 10×10^{-6} torr. Para estos parámetros y en condiciones estáticas (esto es, sometiendo la superficie del sustrato únicamente al flujo de elemento V), los dímeros en la superficie se distribuirán formando disposiciones periódicas a lo largo de las direcciones cristalográficas de la superficie [110] y [1-10] (más concretamente, la proyección de los enlaces de los dímeros sobre la superficie (001)). Estas disposiciones periódicas de los dímeros en la superficie poseen una celda unidad propia, cuyo tamaño es proporcional al parámetro de red a del material III-V en volumen. Por ejemplo, si la celda unidad de la reconstrucción superficial tiene un tamaño $2a$ en la dirección [110] y $4a$ en la [1-10], decimos que tenemos una reconstrucción $(2 \times 4)^{13}$. En general, la reconstrucción superficial puede estar compuesta de más de una capa, si bien debido a las restricciones impuestas por la estabilidad electrónica, la última capa no puede ser una capa completa¹¹. Existen diferentes configuraciones de dímeros con la misma periodicidad, que se describen a continuación.

Sin lugar a dudas una de las superficies mejor caracterizada de todas las de los semiconductores III-V es la del GaAs (001)^{10, 19, 20}. En la figura 2.8 extraída de la referencia 20 se muestran las diversas configuraciones de la reconstrucción (2×4) del GaAs (001) para las condiciones de crecimiento mencionadas anteriormente. En este tipo de reconstrucción, los dímeros se orientan a lo largo de la dirección [1-10]. La configuración más favorable energéticamente durante el crecimiento de GaAs (001) por MBE es la $\beta 2(2 \times 4)^{20}$, donde aproximadamente el 75% de la superficie está terminado en Arsénico, y el otro 25% terminado en Galio (figura 2.8 (a)).

Conforme aumentamos la temperatura del sustrato o disminuimos la presión de arsénico, favorecemos la aparición de las fases $\alpha(2 \times 4)$, donde el 80% de la superficie está terminada en Galio, y sólo el 20% termina en Arsénico (figura 2.8 (c) y (e)), hasta llegar a una reconstrucción (4×2) acabada en Galio. Por el contrario, un aumento de la presión de arsénico (o un cambio de As_4 a As_2) acompañado de una disminución en la temperatura del sustrato, favorecen la aparición de las fases $\gamma(2 \times 4)$ (figura 2.8 (d)), donde un 25% de la superficie está recubierto dos capas de Arsénico, un 50% por una capa de Arsénico y el 25% restante con Galio, hasta llegar a una fase muy rica en arsénico $C(4 \times 4)$, que contiene dos capas de arsénico²¹.

Las diferentes fases de la reconstrucción $C(4 \times 4)$ se muestran esquematizadas en la figura 2.9, extraída de la referencia²². Esta reconstrucción consta de dos fases: una fase formada por una capa de átomos de Arsénico y una segunda capa formada por heterodímeros de As-Ga, orientados a lo largo de la dirección $[110]$, llamada $C(4 \times 4)\alpha$ (figura 2.9 (b)), que es estable para flujos de As_4 entorno a 10^{-6} - 10^{-7} Torr, y que es meta-estable para $450 < T_s < 500^\circ\text{C}$, para flujos similares de As_2 . Esta última es la reconstrucción observada en algunos momentos durante el crecimiento de las mues-

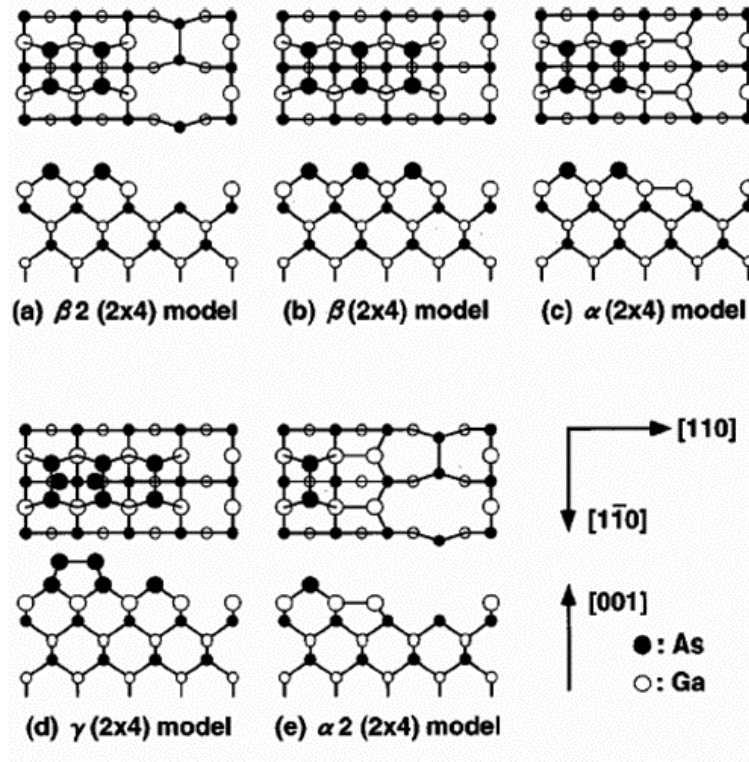


Figura 2.8: Diferentes fases de la reconstrucción (2×4) del GaAs(001) en función de la temperatura del sustrato y la presión de Arsénico. Para una $\text{BEP}(\text{As}_4)=2.5 \times 10^{-7}$ Torr, tendríamos: **a), b)** $520 < T_s < 580^\circ\text{C}$; **c), e)** $T_s > 580^\circ\text{C}$ y **d)** $T_s < 520^\circ\text{C}$. (figura extraída de la referencia 20).

tras de este trabajo, y jugará un papel determinante en la calibración de la temperatura del sustrato, como veremos en la sección 2.6 de este capítulo. Cuando se emplea As_2 con BEP típicas en condiciones de MBE y una $T_s < 350$ °C aparece la fase $C(4 \times 4)\beta$ (figura 2.9 (a)), con una capa primera capa de As y una segunda capa de dímeros de As. Para temperaturas del sustrato intermedias, se obtiene una mezcla de ambas fases.^{22,23}

Las reconstrucciones similares obtenidas para el InAs y el AlAs sobre GaAs(001) son muy similares, si bien las condiciones de presión y temperatura para las que aparece cada reconstrucción son distintas. En el caso del InAs, o In(Ga)As bajo tensión sobre GaAs(001), cabe destacar la aparición de una reconstrucción (4×3) que se muestra en la figura 2.10, esta reconstrucción es característica durante el crecimiento de aleaciones de In(Ga)As en condiciones de MBE²⁴.

Para finalizar con esta sección, queremos destacar dos hechos que serán importantes para la discusión de los resultados obtenidos en futuros capítulos. Por un lado, que la cantidad de arsénico que admite la superficie de GaAs (001) depende exclusivamente de la reconstrucción superficial. Por otro, que la transición de una reconstrucción a otra es muy abrupta, y para las condiciones típicas de MBE ($BEP(\text{As}_4 \text{ o } \text{As}_2) \sim 10^{-6}-10^{-7}$

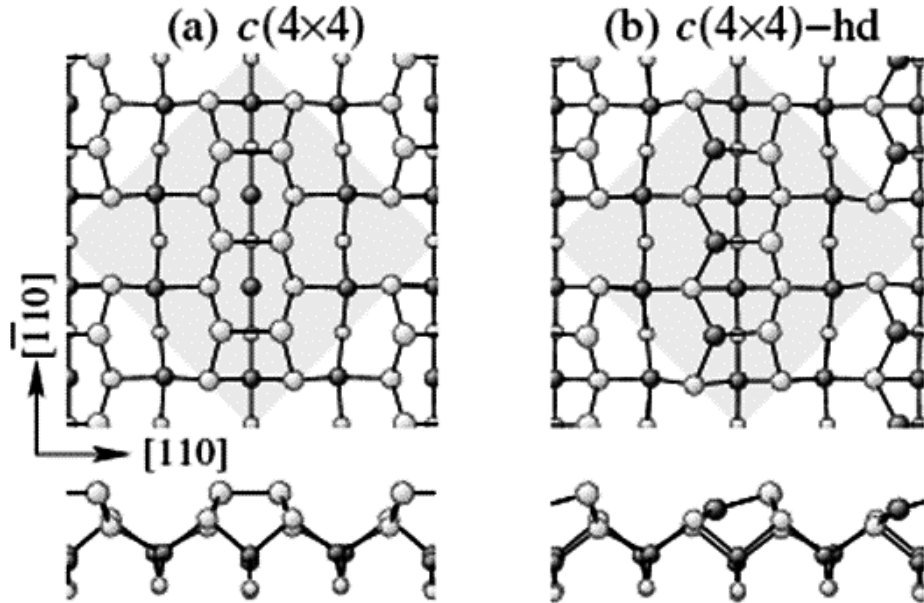


figura 2.9: Fases de la reconstrucción superficial $C(4 \times 4)$ del GaAs(001) bajo diferentes condiciones de presión de Arsénico y temperatura del sustrato. Los círculos blancos(negros) representan los átomos de Arsénico(Galio). El área sombreada representa la celda unidad de la reconstrucción superficial. Los dibujos de la parte inferior representan la sección a lo largo de la dirección [001] **(a)** Reconstrucción $C(4 \times 4)\beta$ para un flujo de As_2 y $T_s < 350$ °C. **(b)** Reconstrucción $C(4 \times 4)\alpha$ para un flujo de As_2 y $450 < T_s < 500$ °C con hetero-dímeros As-Ga en la segunda capa. (figura extraída de la referencia 22).

⁷ Torr y $400 < T_s < 650$ °C), depende más de las variaciones de temperatura del sustrato que de las variaciones de presión de arsénico¹⁰. Como veremos en la sección 2.6 de este capítulo, estos hechos nos van a permitir emplear las transiciones entre diferentes reconstrucciones del GaAs(001) para calibrar con mucha precisión y reproducibilidad la temperatura real del sustrato. Además, como veremos en capítulos posteriores, las propiedades de las nanoestructuras y de los dispositivos fabricados en este trabajo, también dependen de la reconstrucción superficial en la que se haya la superficie del sustrato durante el crecimiento.

Una manera de determinar la reconstrucción superficial del sustrato y los procesos que tiene lugar durante el crecimiento, es emplear la técnica de difracción de electrones reflejados de alta energía que se presenta en la siguiente sección.

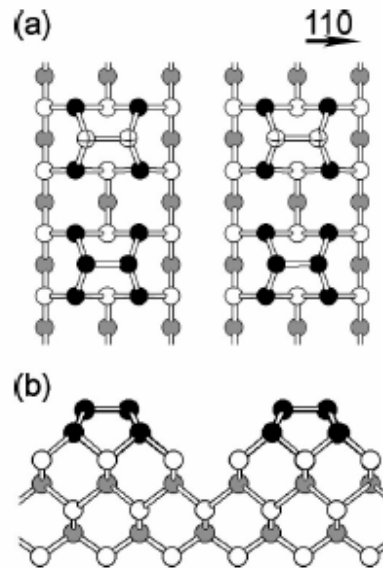


Figura 2.10: Reconstrucción superficial (4x3) característica de aleaciones de In(Ga)As sobre GaAs(001). (Figura extraída de la referencia 24)

2.4 Difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED)

La difracción de electrones reflejados de alta energía en incidencia rasante (RHEED, del inglés “*Reflection High-Energy Electron Diffraction*”) es la técnica de caracterización “*in situ*” por excelencia en cualquier sistema de crecimiento mediante MBE. Podríamos decir que sin ella, no sería posible el crecimiento en este tipo de sistemas, y por tanto, es una técnica esencial y siempre está presente en los reactores de MBE. El RHEED consiste en hacer incidir sobre la superficie del sustrato un haz focalizado de electrones con una energía entre 5 y 50 KeV, con un ángulo de incidencia rasante (entre 0° y 3°) y analizar el patrón de difracción obtenido de la interacción de los electrones con las primeras capas de material próximas a la superficie, que es proyectado sobre una pantalla fosforescente. El RHEED es una técnica muy versátil, que permite monitorizar durante el crecimiento gran parte de los procesos que tienen lugar en la superficie, tales como la evaporación del óxido nativo de la superficie del sustrato, la velocidad de crecimiento de los diferentes materiales depositados, la temperatura del sustrato, o el tipo de reconstrucción superficial. Proporciona además

información sobre la morfología de la superficie, o la cinética de los procesos durante el crecimiento. Todos ellos son fundamentales a la hora de controlar la calidad y reproducibilidad de las muestras fabricadas¹⁰. En este apartado se describirá brevemente el funcionamiento de la técnica, y será en el apartado 2.6 donde se explicará con más detalle como se ha empleado al RHEED durante este trabajo para calibrar y controlar los diferentes parámetros durante el crecimiento.

Desde un punto de vista geométrico, podemos entender la formación de un patrón de difracción en condiciones de RHEED de la siguiente manera. Para una superficie ideal, cristalina y perfectamente plana, la red recíproca está compuesta por una serie de líneas perpendiculares a la superficie y el patrón de difracción se construye a partir de la intersección de estas líneas con la esfera de Ewald, tal y como se muestra

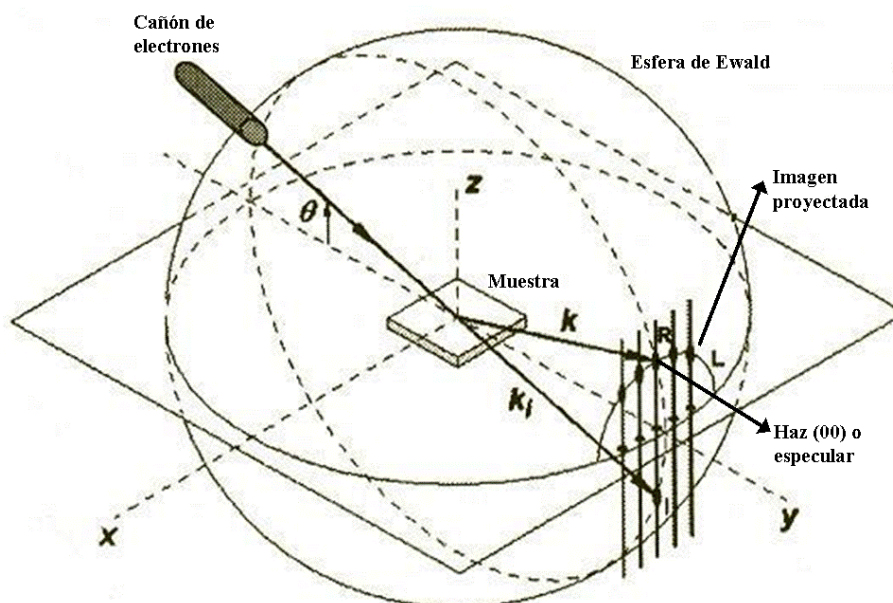


Figura 2.11: Geometría de la formación de un patrón de difracción en condiciones de difracción de electrones reflejados de alta energía (extraído de la referencia 2).

en la figura 2.10. Se obtiene de este modo un patrón de difracción compuesto por una serie de puntos distribuidos a lo largo de una semicircunferencia sobre un plano perpendicular a la superficie y al haz de electrones; que es que el que se proyecta sobre la pantalla fosforescente y que corresponde al anillo de Laue de orden cero. En algunos casos, y dependiendo de la geometría de la red recíproca, para las mismas condiciones de difracción es posible observar más de un anillo de Laue.²⁵

En caso de una superficie real y un haz de electrones real, la divergencia del haz de electrones y la dispersión en la longitud de onda de De Broglie asociada a cada electrón, ocasionada por variaciones del potencial de aceleración del cañón de electrones, producen que la esfera de Ewald tenga un cierto espesor. Por otra parte, la agitación térmica de los átomos de la superficie hace que la red recíproca esté peor defini-

da. Por tanto, los puntos del patrón de difracción degeneran en barras más o menos anchas y perpendiculares a la superficie^{12,25}, distribuidas a lo largo de anillos concéntricos.

En el caso de superficies de semiconductores III-V, la distribución de las barras del diagrama de RHEED depende de la orientación de la superficie respecto del haz de electrones, del ángulo de incidencia, y de la reconstrucción superficial. Cuanto mayor sea el ángulo de incidencia, mayor será la contribución del material en volumen al diagrama de difracción. El ángulo de incidencia se puede controlar mediante la distancia entre la sombra generada por el canto de la muestra (conocido como borde de sombra) y la posición del haz reflejado o especular, cuya posición coincide con la del orden de difracción (00). A modo de ejemplo, en la figura 2.12, se muestra la distribución de las barras del diagrama de RHEED para una superficie de GaAs(001) con una reconstrucción 2x4, a lo largo de las direcciones [1-10] y [110]. Las barras más gruesas e intensas provienen de la contribución al diagrama de difracción de los elementos del volumen en el espacio recíproco, mientras que las barras más finas, provienen de la difracción por los elementos en el espacio recíproco de la reconstrucción superficial.

Si la superficie de la muestra es muy rugosa, o presenta núcleos tridimensionales, como es el caso de los puntos cuánticos estudiados en este trabajo, el diagrama de difracción se obtiene por transmisión a través de estos núcleos, y ya no está compuesto por barras perpendiculares a la superficie, sino puntos correspondientes a la red recíproca del volumen característica del material que forma dichos núcleos. En algunas ocasiones, como en los puntos cuánticos, las islas tridimensionales poseen facetas planas bien definidas, que forman cierto ángulo con la superficie de la muestra. En este caso, además de los puntos, se obtienen barras no perpendiculares a la superficie en forma de punta de flecha. El ángulo relativo entre estas barras es proporcional al ángulo relativo entre las facetas y la superficie de la muestra, siendo éste mayor cuan-

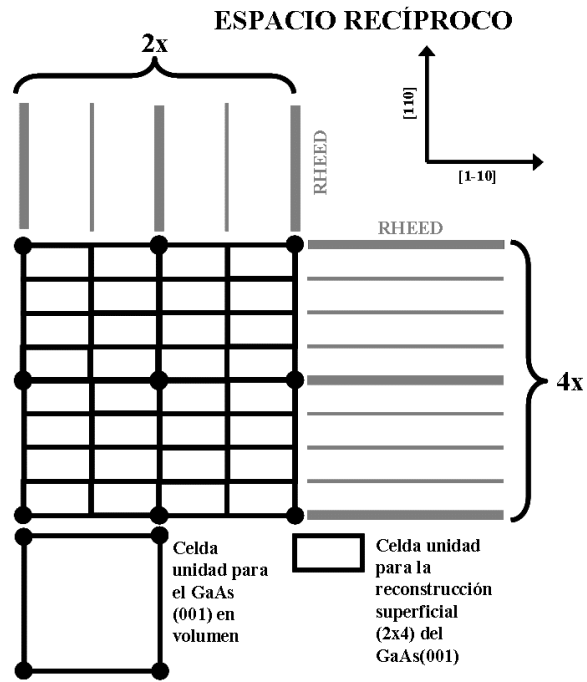


Figura 2.12: Distribución de las barras del diagrama RHEED para una superficie de GaAs(001) con una reconstrucción (2x4), obtenido para los elementos de volumen y de la reconstrucción superficial en el espacio recíproco, a lo largo de las direcciones cristalográficas de la superficie.

to menor es la diferencia entre la dirección normal a las facetas y a la dirección normal a la superficie.

En el MBE del instituto de microelectrónica de Madrid, se emplean cañones de electrones de la marca Riber, con un potencial de aceleración para el haz de electrones variable entre 0 y 10 KV y un diámetro aproximado de 1 mm. Enfrentada a la posición del cañón se encuentra una pantalla fosforescente de fabricación casera, en la que se recoge el diagrama de difracción. El ángulo de incidencia (típicamente de 1°) del haz con respecto a la muestra se puede variar mediante un campo magnético de

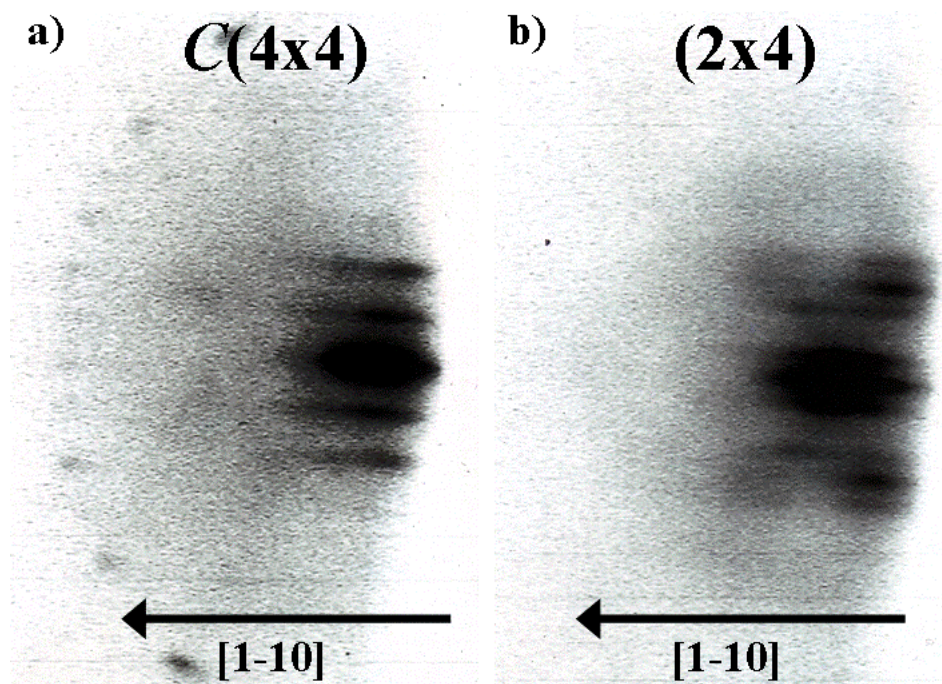


Figura 2.13: Distribución de las barras del patrón de difracción RHEED obtenido para dos reconstrucciones superficiales de GaAs(001) a lo largo de la dirección $[1-10]$ para una $\text{BEP}(\text{As}_4)=2 \times 10^{-6}$ torr. **(a)** Reconstrucción $C(4 \times 4)$ para una temperatura del sustrato de 500°C , donde puede apreciarse el patrón de difracción para los anillos de Laue de orden cero y de orden uno. **(b)** Reconstrucción (2×4) para una temperatura del sustrato de 580°C .

intensidad variable. Para estos valores, la longitud de onda de De Broglie asociada a los electrones es $\lambda \sim 0.01$ nm, con un valor para el radio de la esfera de Ewald de 6 nm^{-1} , mucho mayor que la periodicidad de la red recíproca, por lo que se observarán varias barras en el patrón de difracción. El diagrama de difracción proyectado es monitorizado mediante una cámara de video. Se dispone además de un sistema de impresión de video que permite obtener fotografías instantáneas en tiempo real de los patrones de difracción. En la figura 2.13 pueden apreciarse dos fotografías obtenidas mediante este método, donde se muestra la distribución de las barras del patrón de difracción

RHEED obtenido para dos reconstrucciones superficiales de GaAs(001) a lo largo de la dirección [1-10] obtenidas para una $BEP(As_4)=2 \times 10^{-6}$ torr. Para una $T_s=500^\circ C$ (figura 2.13(a)) se obtiene una reconstrucción $C(4 \times 4)$, para la que puede apreciarse el patrón de difracción para los anillos de Laue de orden cero y de orden uno. Para una $T_s=580^\circ C$ (figura 2.13(b)), una reconstrucción (2×4) .

2.5 Cinética y procesos durante el crecimiento por MBE: mecanismos de crecimiento sobre substratos de GaAs (001)

Antes de hablar de cómo controlar la calidad y reproducibilidad de los procesos de crecimiento, y de cómo calibrar los parámetros que los gobiernan, se hace necesario hablar brevemente de cuáles son dichos procesos y de qué parámetros dependen. Esa es la finalidad de este apartado.

Tal y como se comentó en la sección 2.2, los principios básicos del crecimiento mediante MBE, se basan en el método de las tres temperaturas ideado por Gunther¹² para obtener láminas delgadas de GaAs de composición estequiométrica. El método se basa en el hecho de que la presión de vapor del elemento V (As en nuestro caso) es mucho mayor para el material puro(As) que para el compuesto III-V (GaAs). Las tres temperaturas hacen referencia a las temperaturas de las células de elemento III (T_{III}), de elemento V(T_V) y a la temperatura del sustrato (T_s). Si mantenemos la condición de que $T_V < T_s < T_{III}$ obtenemos que todos los átomos de elemento III que llegan a la superficie se condensan en ella sin posibilidad de que vuelvan a ser re-evaporados (o sublimados), de este modo, el coeficiente de incorporación para el elemento III es la unidad. El elemento V debe suministrarse en exceso, y debido a las condiciones de temperatura, la cantidad de elemento V que no se incorpora a la superficie como compuesto III-V, vuelve a ser re-evaporada (sublimada), manteniéndose así la condición de estequiometría en todo momento. La velocidad de crecimiento del material III-V depositado, depende exclusivamente del flujo de átomos/moléculas del elemento III, siempre que T_s sea menor que la temperatura de evaporación congruente de compuesto. La fabricación de aleaciones de materiales III-III-V resulta por tanto sencilla en estas condiciones, pues basta controlar la relación entre los flujos relativos de elemento III para controlar la composición de la Aleación. Las aleaciones III-V-V no resultan tan sencillas de controlar, puesto que la incorporación de los elementos V no siempre es proporcional a la relación entre sus flujos, y se producen fenómenos de intercambio en la superficie, fuertemente dependientes de la T_s , que dificultan el control de la composición de la aleación (para más información sobre este tipo de aleaciones, ver la referencia 13).

Los coeficientes de difusión por la superficie de los distintos elementos que llegan a la superficie durante el crecimiento por MBE, están fuertemente influenciados por la temperatura del sustrato. En condiciones dinámicas (cuando llegan a la super-

ficie átomos/moléculas de elemento III y de elemento V), la superficie se encuentra lejos del equilibrio termodinámico, y por tanto, el crecimiento está gobernado principalmente por barreras cinéticas, antes que por barreras termodinámicas²⁶. Diferentes estudios teóricos y experimentales han permitido enunciar modelos para la cinética de crecimiento por MBE de compuestos binarios III-V hoy plenamente establecidos^{12,27}, en particular para átomos de Ga y moléculas de As₄ o As₂ sobre la superficie de GaAs(001), pero que son válidas en general también para átomos de In o de Al¹⁰. Todos estos procesos cinéticos y termodinámicos están gobernados en mayor o menor medida por los siguientes parámetros: la temperatura del sustrato (T_s), la reconstrucción superficial, el cociente de flujos entre elemento V y elemento III que determina la velocidad de crecimiento del compuesto y el tipo de moléculas de elemento V (As₄ o As₂ en nuestro caso).

Podemos enumerar las etapas más importantes que componen el crecimiento de semiconductores III-V en condiciones de MBE como sigue:

- 1) Adsorción física en la superficie de los átomos y moléculas depositados.
- 2) Difusión superficial de los elementos fisisorbidos y disociación de los tetrámeros de elemento V, si es que existen.
- 3) Adsorción química de los elementos y difusión superficial. Reacción química entre los constituyentes, e incorporación a la red cristalina de la superficie del sustrato.
- 4) Desorción térmica de las moléculas de elemento V que no se han incorporado a la red al finalizar el proceso.

Como ejemplo, durante el crecimiento de GaAs (001)^{12,28} con As₄ se ha podido establecer que los tetrámeros de arsénico son inicialmente fisi-adsorbidos en un estado precursor móvil, con coeficiente de difusión bajo. Ante la presencia de dos parejas de átomos de Galio, dos moléculas de As₄ se disocian para dar dos moléculas de As₂ cada una. Se produce entonces la reacción para formar cuatro moléculas de GaAs, quedando dos dímeros de arsénico sin reaccionar, que recombinan entre si para dar un tetrámero de arsénico que es desorbido de la superficie. De aquí se deduce que el coeficiente de incorporación para el As₄ es 0.5. Por el contrario, cuando se emplea As₂, el coeficiente de incorporación es la unidad, y toda la reacción se simplifica²⁸. Emplear As₂ en lugar de As₄ equivale a doblar el flujo de tetrámeros de arsénico, pero tiene además, otras consecuencias, como veremos a continuación.

De todos los procesos descritos anteriormente, la difusión del elemento III sobre la superficie del semiconductor hasta que alcanza un centro de incorporación energéticamente favorable en el que tiene lugar la reacción con el elemento V, es el proceso más lento, y del que depende principalmente la calidad y velocidad del proceso de crecimiento^{28,29,30}. Los centros de incorporación preferentes para el elemento III son islas bidimensionales sobre las terrazas de la superficie, o los escalones entre terrazas.

Dependiendo de la longitud de difusión del elemento III sobre la superficie del sustrato y del tamaño de las terrazas en la misma, predominará un tipo de nucleación frente a otro. Aparecen así dos posibles modos de crecimiento que compiten entre sí: el crecimiento bidimensional o “capa a capa”; y el crecimiento por propagación de escalones. Cuando la movilidad del elemento III sobre la superficie no es suficiente, o la superficie consta de una alta densidad de defectos o una morfología rugosa, se produce un crecimiento tridimensional de las islas ya formadas, aumentando la rugosidad de la superficie muy rápidamente. La longitud de difusión del elemento III aumenta con T_s y con la disminución del flujo de elemento V. Por otra parte, el coeficiente de difusión del elemento III es anisótropo sobre la superficie de GaAs (001) en la mayoría de las reconstrucciones. En particular, para la reconstrucción (2x4) típica en condiciones de crecimiento por MBE empleando As_4 , la difusión es mayor para la dirección [1-10] que para la [110]^{31,32}. Al mismo tiempo, la reactividad de los escalones presentes en la superficie también es anisótropa³³, siendo más reactivos los escalones tipo B, con los bordes paralelos a los dímeros de la reconstrucción superficial y terminados en elemento V, que los escalones tipo A perpendiculares a la dirección de los dímeros y terminados en elemento III. En el caso de una reconstrucción (2x4), los escalones paralelos a la dirección [110] son más reactivos, lo que favorece la aparición de islas alargadas a lo largo de la dirección [1-10]³⁴. Como veremos en el capítulo 1, estas anisotropías son el origen de la anisotropía observada en la morfología de diversas nanoestructuras estudiadas en este trabajo. Es posible favorecer una difusión isotropa del elemento III empleando condiciones de crecimiento en las que la superficie se encuentra en una reconstrucción $C(4x4)$ ³⁵, esto es, disminuyendo la T_s y aumentando la presión de Arsénico, si bien se disminuye el coeficiente de difusión, se consigue una difusión más isotropa. En lugar de aumentar la presión de arsénico, en este trabajo se ha empleado As_2 en determinados momentos durante el crecimiento de las muestras, esto es equivalente a doblar el flujo de As_4 . Además, mediante el empleo As_2 , se disminuye la anisotropía de la reactividad entre escalones tipo A y tipo B debido a la mayor simplicidad de los mecanismos de reacción anteriormente descritos, favoreciendo también la isotropía en la difusión del elemento III y en la morfología de las nanoestructuras In(Ga)As sobre GaAs (001) estudiadas en este trabajo.

Es interesante destacar que algunos aspectos de la dinámica de crecimiento mediante MBE, como el crecimiento lineal capa a capa o la preferencia al crecimiento lateral por incorporación en el borde de las terrazas han sido propuestos por A. Bru et Al.³⁶ para explicar de manera novedosa el crecimiento y propagación de tumores cancerosos.

2.6 Optimización de los parámetros de crecimiento: desorción del óxido nativo y Calibrado de las velocidades de crecimiento, la temperatura del sustrato y el dopaje extrínseco

Para terminar con el presente capítulo, se realiza en este apartado un resumen de los métodos empleados para calibrar y controlar los principales parámetros de crecimiento. Se realizará una descripción detallada con el fin de que los resultados obtenidos en esta tesis doctoral, puedan reproducirse en el futuro no sólo en el reactor de MBE del IMM, sino en otros sistemas de MBE. Establecer criterios para la reproducibilidad de las condiciones de crecimiento en cualquier sistema de crecimiento mediante MBE ha sido una prioridad de este trabajo.

2.6.1 Calibrado de la temperatura del sustrato

Sin lugar a dudas, el parámetro más difícil de reproducir en un sistema de crecimiento mediante MBE es la temperatura del sustrato (T_s), debido principalmente a las diferencias que existen entre la temperatura que mide el termopar próximo al porta-sustratos y la temperatura real a la que se encuentra la muestra (T_s). Durante este trabajo se han empleado diversos métodos para calibrar la temperatura real del sustrato en las diversas fases del crecimiento. Como primera aproximación, se emplea un calibrado “histórico” que se muestra en la figura 2.14, que indica la correspondencia entre la lectura de termopar y la temperatura real del sustrato. Los puntos de este calibrado se han obtenido y actualizado a lo largo de años en el IMM, a partir de diversos parámetros como la temperatura de fusión para diferentes materiales, o la desorción del óxido nativo en diferentes semiconductores III-V. La manera de obtener estos puntos se explicará a lo largo de esta sección. El corte con el eje de abscisas de este calibrado puede variar hasta 50 °C entre diferentes muestras debido a diferencias entre el tamaño de las muestras, la posición relativa entre el horno y el porta sustratos, etc. Para seleccionar un origen apropiado en cada muestra, se emplea la temperatura de desorción del óxido nativo de GaAs (001) en el comienzo de cada proceso de crecimiento, como temperatura de referencia real de 600°C, y se desplaza el origen del calibrado a lo largo del eje de abscisas. Este proceso se describe a continuación.

Durante el desarrollo de esta tesis, se han empleado para la fabricación de las diferentes muestras mediante MBE sustratos de GaAs(001) de la marca AXT listos para la epitaxia (o “epi ready”). En este tipo de sustratos, el óxido nativo en la superficie se ha depositado de manera controlada, lo que permite preservar la calidad de la superficie, y emplear la desorción térmica del óxido como parámetro para controlar la temperatura real del sustrato. Para monitorizar la desorción del óxido, se emplea la técnica RHEED descrita en la sección 2.4. El sustrato se va calentando progresivamente desde una temperatura de 500°C en pasos de 20°C y dos minutos de duración (según el calibrado de la figura 2.14), bajo una $BEP(As_4)$ de 2×10^{-6} torr; hasta que el patrón de difracción cambia de ser difuso, a un patrón característico de una superficie tridimensional. El valor de la temperatura medida en el termopar, se hace corresponder

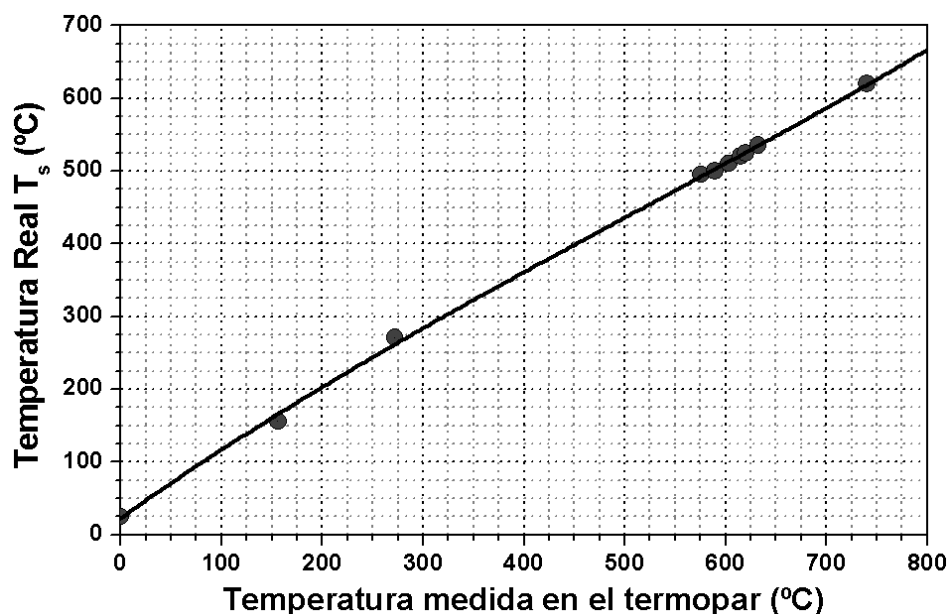


Figura 2.14: Calibrado “histórico” para la correspondencia entre la temperatura real del sustrato y la temperatura que indica el termopar próximo al porta-sustratos, para horno del sistema MBEIII del IMM, y que se emplea como primera aproximación en el calibrado de la temperatura real de la muestra.(cortesía del grupo de MBE del IMM).

desplazando el calibrado con una $T_s=600^\circ\text{C}$. Posteriormente, se incrementa T_s en 30°C con el fin de garantizar que el óxido se ha desorbido completamente en toda la superficie del sustrato. El calibrado obtenido es lo suficientemente fiable ($\pm 20^\circ\text{C}$, $<10\%$) para la reproducibilidad del crecimiento y de las propiedades de las capas de GaAs y AlAs realizadas en este trabajo. Sin embargo, las propiedades morfológicas y de confinamiento cuántico de las nanoestructuras autoensambladas de In(Ga)As estudiadas en esta tesis, dependen fuertemente de la T_s empleada durante el proceso de autoensamblado. Es preciso, por tanto, un protocolo para el calibrado de la T_s con mayor precisión.

Con el fin de obtener reproducibilidad en las propiedades de las nanoestructuras, se ha buscado un criterio para determinar una temperatura real próxima a la temperatura que se va a emplear en la fabricación de las nanoestructuras. Este criterio se basa en los cambios de reconstrucción superficial del GaAs(001), monitorizados mediante RHEED, al variar la T_s , bajo flujos de As_4 (condiciones estáticas) o en ausencia de cualquier flujo. Este tipo de métodos, han sido empleados en la literatura por diversos autores^{9, 37, 38}, para solventar el problema del calibrado de temperatura durante el crecimiento por MBE. Este tipo de métodos se basan en el hecho de que para condiciones de crecimiento típicas de MBE, el cambio de la reconstrucción superficial es mucho más sensible a los cambios de temperatura del sustrato que a las variaciones del flujo de elemento V¹⁰, de este modo, fijando una $\text{BEP}(\text{As}_4)$ y variando la T_s mientras se observa el patrón de difracción con el RHEED, es posible determinar, a partir

del diagrama de fases de las reconstrucciones superficiales frente a T_s y $BEP(As_4)$, el valor de temperatura para el cual tiene lugar el cambio de una reconstrucción a otra, y establecer así la correspondencia entre el valor medido en el termopar y la temperatura real para dicho punto^{39,40}. En este trabajo de tesis se han empleado dos métodos similares a los descritos, que se describen a continuación.

En primer lugar, se emplea el calibrado “histórico” una vez desplazado según la corrección para la desorción del óxido nativo, para fijar $T_s = 500^\circ C$ en condiciones estáticas con una $BEP(As_4) = 2 \times 10^{-6}$ torr. En estas condiciones, se ha de observar una reconstrucción $C(4 \times 4)$. La cantidad de arsénico que admite dicha reconstrucción es en condiciones estáticas es fija (1.75 capas de As), y por lo tanto, si cerramos el flujo de arsénico el tiempo que tarda el arsénico en evaporarse y la superficie en cambiar de reconstrucción sólo dependen de la temperatura del sustrato y de la presión de arsé-

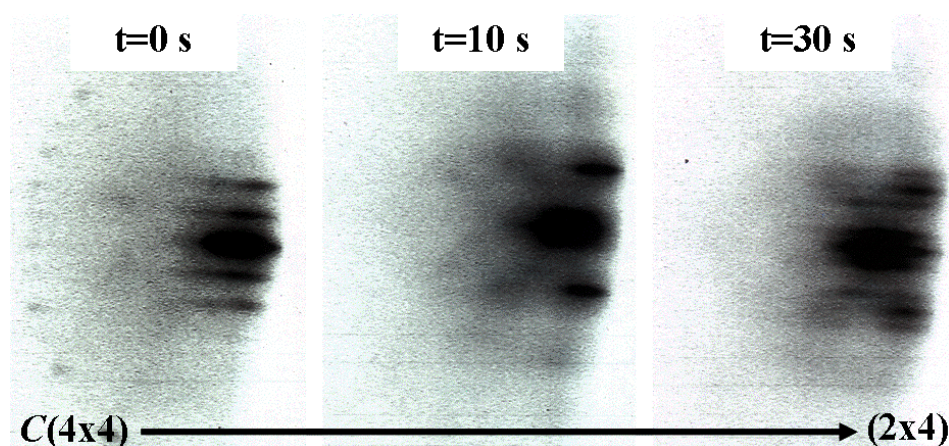


Figura 2.15: Criterio para determinar $T_s = 500^\circ C$ a partir de la evolución de la reconstrucción superficial de una $C(4 \times 4)$ a una (2×4) en ausencia de flujos y con una presión residual de arsénico inferior a 10^{-8} mbar. El anillo de Laue de orden uno de la reconstrucción $C(4 \times 4)$ debe desaparecer por completo a los diez segundos de cerrar el flujo de arsénico, y a los treinta segundos deben observarse con claridad todas las barras características del patrón de difracción correspondiente a la reconstrucción (2×4) .

nico residual. Es posible determinar que para una $T_s = 500^\circ C$, el cambio de reconstrucción de la $C(4 \times 4)$ a la (2×4) en ausencia de flujo de Arsénico y para una presión residual menor de 10^{-8} mbar, ha de producirse en treinta segundos⁴¹. Este es el método empleado durante esta tesis. Con el T_s fijada en unos hipotéticos $500^\circ C$ y la superficie

en una reconstrucción $C(4 \times 4)$, se cierra el flujo de arsénico mientras se monitoriza el cambio de reconstrucción mediante el RHEED, y se cuenta el tiempo en llegar a una reconstrucción (2×4) clara. Si el tiempo es muy inferior a treinta segundos, se recuperan las condiciones iniciales abriendo de nuevo el flujo de arsénico, y se aumenta la temperatura del sustrato, y viceversa. Este proceso se realiza repetidamente hasta que el cambio de reconstrucción se produce en treinta segundos. Con un poco de entrenamiento con dos iteraciones suele bastar. Esta temperatura se toma como referencia para $T_s = 500^\circ C$, y el calibrado “histórico” vuelve a desplazarse en consonancia.

Si bien no deja de ser un método subjetivo, con una serie de criterios elementales para la evolución del patrón de RHEED, produce resultados muy fiables incluso entre diferentes sujetos. Los criterios para el cambio de reconstrucción observado mediante la evolución del patrón de RHEED de una $C(4 \times 4)$ a una (2×4) en treinta segundos se muestran en la figura 2.15. En el momento de cerrar el flujo de arsénico ($t=0$ s) deben observarse claramente los dos primeros anillos de Laue correspondientes al patrón de RHEED de la reconstrucción $C(4 \times 4)$, a los diez segundos, el anillo de Laue de orden uno debe haber desaparecido completamente, y las barras del anillo de orden cero se difuminan hasta solaparse unas con otras, el diagrama de RHEED va evolucionando, a los veinte segundos comienzan a intuirse las barras correspondientes a la reconstrucción (2×4) y a los treinta segundos todas las barras de esta reconstrucción deben aparecer claras en el patrón de difracción. El método descrito es extremadamente sensible a los cambios de temperatura, un aumento de diez grados sobre la temperatura real del sustrato, provoca que la transición entre las reconstrucciones se produzca en quince segundos en lugar de en treinta, y una disminución de T_s de diez grados, provoca que la transición tarde casi un minuto en realizarse. Por tanto, podemos cifrar la precisión del calibrado en $\pm 10^\circ\text{C}$ ($<2\%$ de error en el rango de T_s empleado)

Una vez desplazado el calibrado “histórico”, se comprueba la fiabilidad del nuevo calibrado, fijando la temperatura del sustrato en $T_s=530^\circ\text{C}$. Para esta temperatura, y en condiciones estáticas con una $BEP(\text{As}_4)=2 \times 10^{-6}$ torr, según el diagrama de fases encontrado en la literatura¹⁰, debemos encontrarnos justo en la frontera entre las reconstrucciones $C(4 \times 4)$ y (2×4) . Cuando el nuevo calibrado es preciso, se observa una reconstrucción en la que la que se intuyen de manera difusa las barras correspondientes a la reconstrucción (2×4) y que llamamos “incipiente(2×4)”.

A lo largo de toda esta memoria, se empleará T_s como la temperatura real del sustrato según los calibrados descritos.

2.6.2 Calibrado de las velocidades de crecimiento de GaAs, AlAs e InAs.

La técnica de RHEED también se emplea en esta tesis (y de manera estándar en los sistemas de crecimiento mediante MBE) para calibrar de manera precisa las velocidades de crecimiento de los diferentes compuestos. Este método se describe de manera breve en esta sección. Las velocidades de crecimiento de GaAs, AlAs e InAs se han calibrado en este trabajo sobre sustratos de GaAs(001), con una $BEP(\text{As}_4)$ aproximada de 2×10^{-6} torr y temperaturas del sustrato próximas a las temperaturas óptimas para el crecimiento mediante MBE, entre 500 y 600 °C.

Cuando la superficie de GaAs (001) se encuentra estabilizada bajo un flujo de As, al abrir el flujo de elemento III, es posible observar un cambio de intensidad en las barras del patrón de difracción RHEED, que comienzan a oscilar periódicamente. El cambio es más fuerte para el haz especular. La magnitud y periodo de las oscilaciones, está directamente relacionada con las condiciones de crecimiento. El periodo de estas oscilaciones se corresponde con el tiempo que tarda en crecer una monocapa (MC) completa del material que se está depositando. Podemos definir una monocapa, como la mínima cantidad de átomos/moléculas que hacen falta para recubrir por completo la

superficie de un sustrato, manteniendo la estequiometría y estructura cristalina del material en volumen. En el caso de homoepitaxias o heteroepitaxias de materiales III-V con el mismo parámetro de red (a), podemos considerar que la altura de una monocapa se corresponde con la mitad de del parámetro de red ($a/2$). En el caso del GaAs(001), una monocapa está formada por una capa de átomos de Galio y una Capa de átomos de Arsénico, y su altura es de 0.28266 nm. En el caso de heteroepitaxias con diferencia de parámetro de red, la definición de monocapa se mantiene, pero la definición para la altura de una monocapa depende de factores como las diferencias entre los parámetros de red, o el tipo de deformación de las capas. Así, la medida del valor promedio del periodo de varias oscilaciones del patrón de RHEED, permite determinar la velocidad de crecimiento de cada material. El comportamiento de las oscilaciones suele ser siempre muy parecido: al abrir el flujo de elemento III se produce un descenso de la intensidad seguido de las oscilaciones, que se van amortiguando con el tiempo.

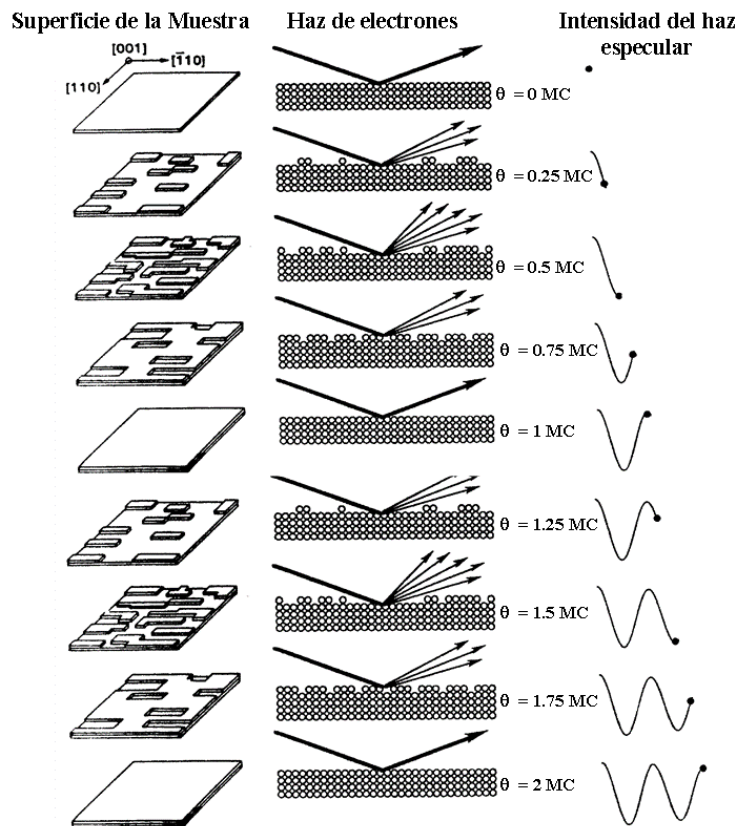


Figura 2.16: Esquema simplificado del origen de las oscilaciones periódicas de la intensidad del haz especular del RHEED durante el crecimiento epitaxial de monocapas. (extraída de la referencia 42 y modificada)

Para entender el comportamiento oscilatorio del patrón de RHEED durante el crecimiento, podemos recurrir al modelo simplificado mostrado en la figura 2.16⁴², donde se muestra la relación entre la intensidad del haz especular con la estructura de la superficie. Suponiendo que la intensidad del haz especular está directamente relacionada con la reflectividad de la superficie, ésta será máxima cuando la rugosidad de la superficie sea mínima. En condiciones estáticas bajo el flujo de elemento V, la superficie es muy plana y la intensidad del haz especular es alta. Al abrir el flujo de elemento III comienza a depositarse en la superficie una distribución aleatoria de islas bidimensionales con la altura de una monocapa, estas islas dispersan el haz de electrones, cuya longitud de onda asociada (0.01 nm) es mucho menor que la altura de las islas (que es de una monocapa). El mínimo de intensidad se corresponde con una rugosidad máxima en la superficie, lo cual tiene lugar para un recubrimiento de media monocapa ($\theta=0.5 MC$). Conforme se va depositando más material, la monocapa se va completando hasta formarse una monocapa completa ($\theta=1 MC$), momento en el cual la intensidad del haz especular vuelve a ser máxima.

El amortiguamiento de las oscilaciones con el tiempo es debido a las diferencias de fase en la cinética de crecimiento de los diferentes puntos de la muestra y a la formación de islas bidimensionales en una segunda monocapa antes de que la primera monocapa se complete^{12,42}.

En el IMM la intensidad del haz especular monitorizada mediante un circuito de video y una pantalla de televisión, se registra mediante un fotodiodo cuya señal es llevada a un registrador analógico. Las velocidades de crecimiento (V_c) para el GaAs y el AlAs, se han registrado en este trabajo, en las mismas condiciones de crecimiento que se emplearán después para la fabricación de las diferentes regiones de las muestras. Un ejemplo de las oscilaciones del patrón de difracción RHEED para una superficie de GaAs (001) en la reconstrucción superficial (2x4) tomada con el haz de electrones paralelo a la dirección (100) se muestra en la figura 2.17. Para una $T_s=580^\circ\text{C}$, una

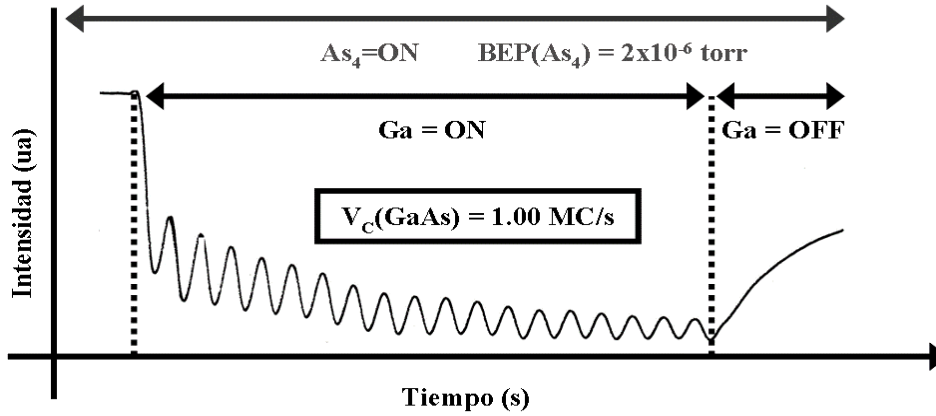


Figura 2.17: Registro de las oscilaciones periódicas del haz especular del patrón de difracción (RHEED) durante el crecimiento de GaAs(001), para una velocidad de crecimiento de 1 MC/s, con una temperatura del sustrato de 580°C y una $\text{BEP}(\text{As}_4)$ de 2×10^{-6} torr.

$BEP(As_4)=2 \times 10^{-6}$ torr, y una temperatura de la célula de Ga (T_{Ga}) de (1086 °C) se obtiene una velocidad de crecimiento para el GaAs de $V_c(GaAs)=1$ MC/s.

La presión equivalente de cada haz, es un parámetro directamente ligado al flujo de átomos/moléculas de dicho haz, y por tanto, a la velocidad de crecimiento del material. Es un método extendido en muchos laboratorios de crecimiento mediante MBE o en sistemas industriales, establecer un calibrado para la relación directa entre la presión equivalente de cada haz y su velocidad de crecimiento. De este modo, una vez establecido el calibrado, es posible variar la temperatura de la célula de un material hasta obtener la BEP correspondiente a la velocidad de crecimiento deseada, sin necesidad de repetir el proceso de oscilaciones RHEED cada vez.

Este método tiene algunos inconvenientes. En primer lugar, depende de factores geométricos y de la capacidad de ionización del manómetro de ionización empleado (que además es diferente para cada material) por lo que la correspondencia entre V_c y BEP puede ser completamente diferente entre distintos sistemas, lo cual dificulta la reproducibilidad de los procesos de crecimiento entre sistemas. En segundo lugar, la divergencia del haz de cada material, depende en general de la forma del crisol empleado. En el caso de los crisoles empleados en las células de crecimiento del IMM para los materiales III y dopantes, los crisoles tienen forma cilíndrica y son ligeramente

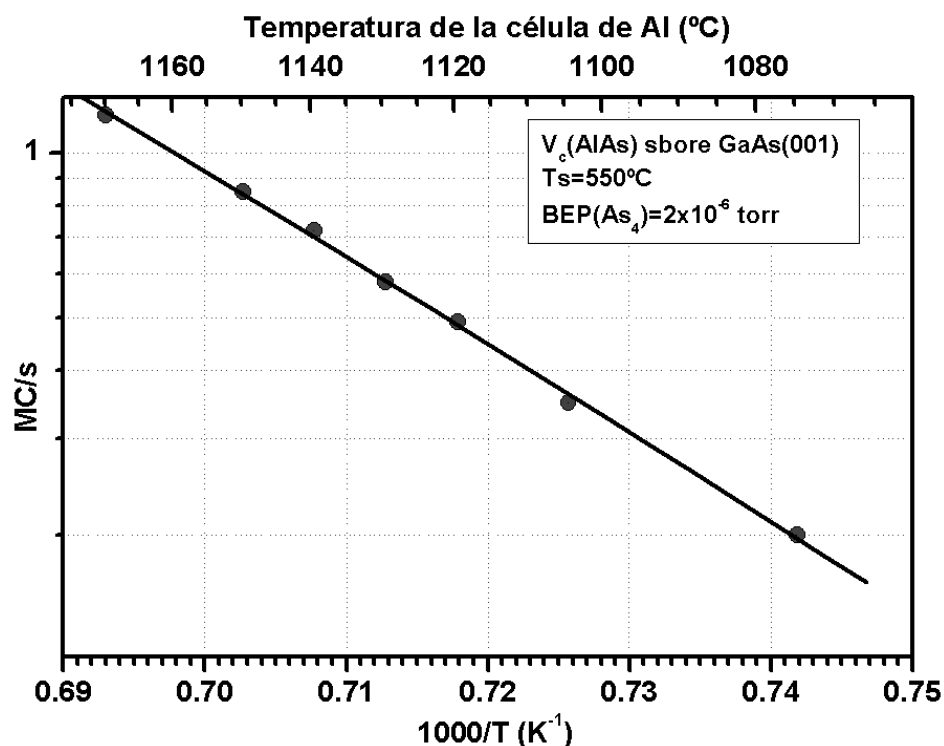


Figura 2.18: Correspondencia, entre la temperatura de la célula de Al y la velocidad de crecimiento de AlAs para una $T_s=550^\circ\text{C}$ y una $BEP(As_4)$ de 2×10^{-6} torr. (primer día de uso después del rellenado).

te más anchos en la boca en la base, o bien son de forma cónica, para este tipo de crisoles, la divergencia del haz depende del nivel de llenado del crisol, así que conforme se va gastando el material, el nivel de llenado del crisol disminuye y la divergencia del haz también. De este modo, es imposible establecer una relación precisa y estable entre V_c y la BEP , puesto que esta relación va cambiando con el tiempo. Este efecto puede minimizarse empleando crisoles con forma de botella⁴³.

El método empleado en este trabajo para obtener de manera rápida y precisa las velocidades de crecimiento deseadas para el GaAs y el AlAs es el siguiente. Cuando las células se encuentran recién llenas, se establece un calibrado entre la V_c y la temperatura de la célula empleando las oscilaciones del patrón de RHEED descritas anteriormente. A modo de ejemplo, se muestra en la figura 2.18 el calibrado para la $V_c(\text{AlAs})$ sobre GaAs(001) para el primer día de uso de la célula de Al empleada en este trabajo (MBEIII) después de haberla rellenado. Para cada día de crecimiento, se fija un valor para la temperatura de la célula, y se toma un punto de velocidad de crecimiento mediante el RHEED, después se desplaza el calibrado hasta hacerlo coincidir con el punto recién adquirido, y se obtiene así un calibrado actualizado que será válido para todo el día de crecimiento. Se fija la temperatura de la célula para obtener la V_c deseada mediante el calibrado actualizado, y se comprueba mediante el RHEED que la V_c se corresponde con la V_c deseada.

Debido al diseño de la célula de As, si es posible establecer un calibrado entre

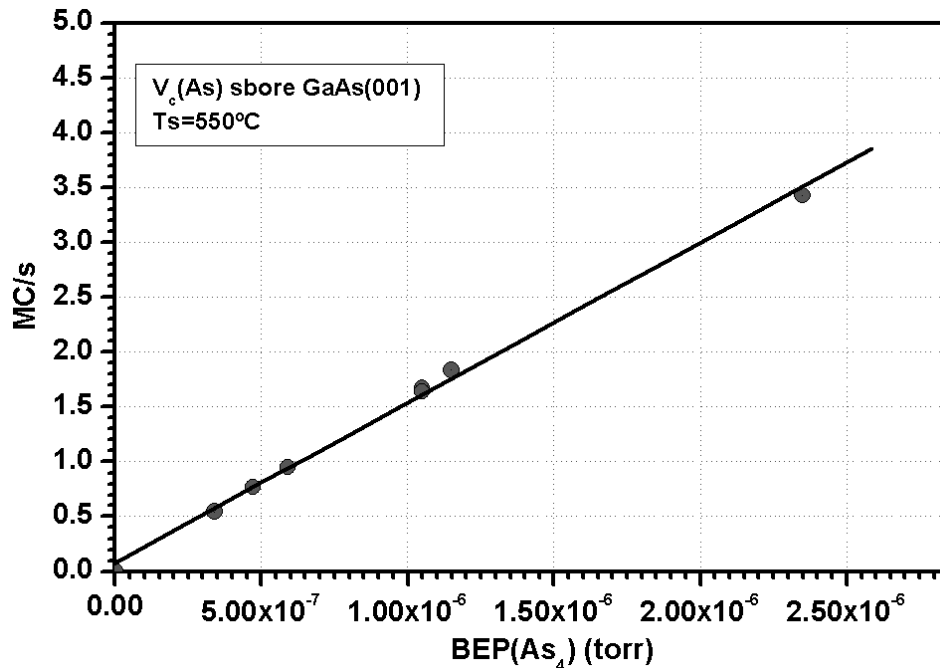


Figura 2.19: Calibrado para la velocidad equivalente de crecimiento de As_4 sobre GaAs(001) en función de la presión equivalente de haz, para la célula de Arsénico empleada en este trabajo.

el flujo (o la velocidad de crecimiento) de As y la *BEP*, que sea válido hasta que la célula se agote. Para obtener este calibrado, es necesario conocer previamente la $V_c(\text{GaAs})$. Fijadas una T_s de 550°C y una *BEP* de As_4 , se deposita sobre la superficie del $\text{GaAs}(001)$ el equivalente a 10 monocapas de Ga en ausencia de flujo de As. Posteriormente se abre la célula de As, y se registran las oscilaciones del RHEED, que deberán ser 10 en total. De este modo, se obtiene la velocidad de crecimiento equivalente de Arsénico. El calibrado para la célula de Arsénico del sistema MBEIII empleada en este trabajo se muestra en la figura 2.19. Es importante destacar que debido a las diferencias de ionización entre As_4 y As_2 por parte del manómetro de ionización las *BEP*(As_2) son menores que las *BEP*(As_4), aunque la temperatura de la célula sea la misma para ambos casos y sólo se halla modificado la temperatura del cracker.

El calibrado de la célula de In es más complejo, debido a las diferencias de parámetro de red entre el InAs y el $\text{GaAs}(001)$. Tal y como se comentó en la introducción, para la heteroepitaxia de InAs sobre $\text{GaAs}(001)$ se obtienen puntos cuánticos como los que se han estudiado en este trabajo, para un recubrimiento crítico de 1.6 *MC*, por tanto, empleando el método de oscilaciones RHEED descrito anteriormente, sólo se observaría una oscilación y media, lo que no es suficiente para obtener un calibrado preciso. Para el calibrado de la $V_c(\text{InAs})$ se han empleado dos métodos. Un método similar al descrito para las células de Al y Ga, empleando velocidades bajas de crecimiento del InAs ($V_c(\text{InAs}) < 0.1 \text{ MC/s}$) y fijando la $V_c(\text{GaAs}) = 1 \text{ MC/s}$. Se registran las oscilaciones RHEED mientras se deposita InGaAs, para el que el recubrimiento crítico necesario para obtener QDs es mucho mayor²⁶; y la velocidad del InAs se calcula a partir de la diferencia entre el valor registrado y la velocidad de crecimiento del GaAs. Debido a las bajas velocidades de crecimiento del InAs, el error que se puede llegar a cometer es grande si no se es preciso en las medidas del periodo de las oscilaciones, lo que hace de este método un método lento y tedioso para obtener calibrados fiables. El otro método empleado durante este trabajo es emplear el valor para el recubrimiento crítico de InAs sobre $\text{GaAs}(001)$ necesario para pasar de un crecimiento en 2D a un crecimiento tridimensional, y que es de 1.6 *MC*. Esta transición se observa en el RHEED como el paso de una reconstrucción (4x3) a un patrón de difracción característico de núcleos tridimensionales con facetas bien definidas⁴⁴. Para una $T_s = 530^\circ\text{C}$ y una *BEP*(As_4) de 2×10^{-6} torr, se estabiliza la superficie en condiciones estáticas y luego se abre la célula de In, contabilizando el tiempo que se tarda en observar en el RHEED la transición $2\text{D} \rightarrow 3\text{D}$. Salvo que se indique lo contrario, todos los puntos cuánticos de este trabajo se han fabricado empleando una $V_c(\text{InAs}) = 0.05 \text{ MC/s}$.

A lo largo de esta memoria de tesis, para explicar las condiciones de crecimiento empleadas para la fabricación de las muestras, hablaremos siempre de temperatura real del sustrato (T_s), velocidades de crecimiento de GaAs, AlAs o InAs, (V_c), y presión equivalente de Haz para el As_4 o el As_2 (*BEP*(As_4 o As_2)).

2.6.3 Calibrado de la densidad de impurezas para el dopado intencional tipo P(dopado Be) y tipo N(dopado Si)

Para finalizar con este capítulo, hemos de mencionar el método empleado para controlar la concentración de portadores en las zonas extrínsecas de las muestras estu-

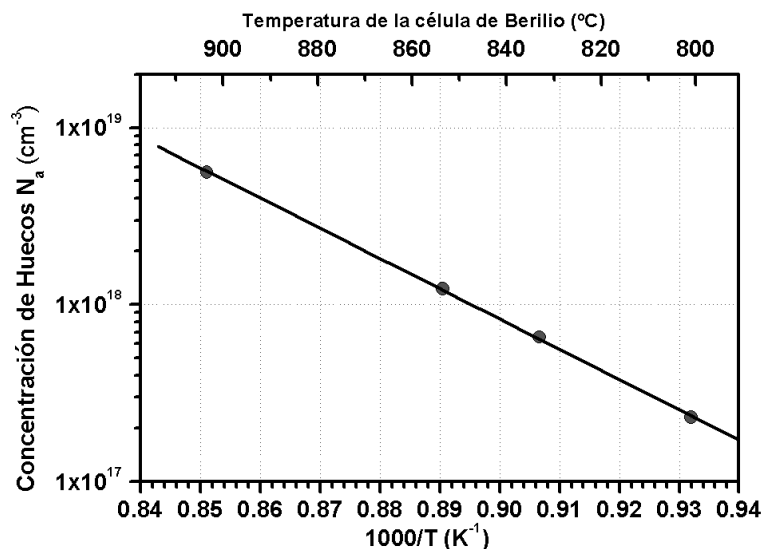


Figura 2.20: Calibrado de la concentración de impurezas aceptadoras en GaAs (001), crecido a una $V_c(\text{GaAs})=1\text{MC/s}$; en función de la temperatura de la célula de Berilio utilizada en esta tesis (MBEIII).

diadas en el capítulo 1 de esta memoria. Se ha empleado Berilio como impurezas aceptoras de las regiones extrínsecas con dopado P y Silicio como impureza donora en las regiones extrínsecas con dopado N.

El calibrado de la concentración de impurezas (N_d o N_a) en este trabajo se ha llevado a cabo de la siguiente manera. Se fija la temperatura de la célula del elemento dopante, y se fabrica un película (de una a dos micras de espesor) de GaAs dopado, empleando una $V_c(\text{GaAs})$ de 1 MC/s, este dato es muy importante, puesto que la concentración de impurezas dependerá de la velocidad a la que ha crecido la capa.

La concentración de electrones o huecos extrínsecos se determina mediante la medida ex situ de la resistencia hall a temperatura ambiente. Se obtiene de este modo un calibrado de la concentración de impurezas en función de la temperatura de la célula como el que se muestra en la figura 2.20 para la célula de Berilio empleada en este trabajo de tesis doctoral.

2.7 Bibliografía

- ¹ Mohamed Henini. “*Epitaxial deposition and materials systems*”, Techniques and materials review, Compound Semiconductor Industry Directory, **Elsevier Science Ltd.** (1997).
- ² Carlos Martínez Boubeta, “*Heteroestructuras Fe/MgO(001): Epitaxia y propiedades magnéticas*”. Tesis doctoral presentada en el Departamento de física de materiales de la universidad complutense de Madrid, (2003).
- ³ W. T. Sang. “*From chemical vapor epitaxy to chemical beam epitaxy*”. **J. Crystal Growth** **95**, 121 (1989).
- ⁴ K.G. Günther. “*Aufdampfschichten aus halbleitenden III-V-Verbindungen*”. **Z. Naturforsch.** **13a**, 1081 (1958).
- ⁵ Charles W. Tu , “*Electronic materials growth: A retrospective and look forward*”. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films** **21**, Issue 5, S160 (2003).
- ⁶ J.R. Arthur. “*Interaction of Ga and As₂ molecular beams with GaAs surfaces*”. **J. Appl. Phys.** **39**, 4032 (1968).
- ⁷ A. Y. Cho. “*Film deposition by molecular beam techniques*”. **J. Vac. Sci. Technol.** **8**, S31 (1971).
- ⁸ A.Y. Cho, J.R. Arthur. “*Molecular Beam Epitaxy*”. **Prog. Solid State Chem.** **10**, 157 (1975).
- ⁹ D. Jorge Hernando García. “*Crecimiento por MBE, fabricación y caracterización de detectores de infrarrojos de pozo cuántico de ingaes/GaAs*”. Tesis Doctoral presentada en la Escuela Técnica de Superior de Ingenieros de Telecomunicación de la Universidad Politécnica de Madrid, (2002).
- ¹⁰ R. F. C. Farrow. “*Molecular Beam Epitaxy: applications to Key Materials*”. **Noyes Publications, New Jersey, EE. UU.** (1995).
- ¹¹ M. U. González. “*Caracterización in situ de la morfología y los procesos de relajación durante el crecimiento mediante epitaxia por haces moleculares de heteroestructuras d semiconductores III-V*” Tesis Doctoral presentada en la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid. (2002).
- ¹² M^a Yolanda Gonzalez Diez, “*Crecimiento y Caracterización de GaAs sobre Si por epitaxia de haces moleculares*”. Tesis doctoral presentada en la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid. (1991).
- ¹³ David Fuster. “*Crecimiento y caracterización de hilos cuánticos de Arseniuro de Indio sobre substratos de Fosfuro de Indio (InAs/InP)*”. Tesis doctoral presentada in el Instituto de Ciencias de Materiales de la Universidad de Valencia. (Dic. 2005).
- ¹⁴ D. E. Aspnes, J. P. Harbison, A. A. Studna y L. T. Florez. “*Optical reflectance and electron diffraction studies of molecular-beam-epitaxy growth transients on GaAs(001)*”. **Phys. Rev. Lett.** **59**, 1687 (1987).
- ¹⁵ I. Kamiya, D. E. Aspnes, L. T. Florez y J. P. Harbison. “*Reflectance-difference spectroscopy of (001) GaAs surfaces in ultrahigh vacuum*”. **Phys. Rev. B** **46**, 15894 (1992).
- ¹⁶ A. J. Schell-Sorokin y R. M. Tromp. “*Mechanical stresses in (sub)monolayer epitaxial film*”. **Phys. Rev. Lett.** **64**, 1039 (1990).
- ¹⁷ J. P. Silveira, J. M. García y F. Briones. “*Limited In incorporation during pseudomorphic*

-
- InAs/GaAs growth and quantum dot formation observed by in situ stress measurements*". **Appl. Surf. Sci.** **188**, 75 (2002).
- ¹⁸ Neil W. Ashcroft, N. David Mermin. "*Solid State Physics*". **Saunders College Publishing** (1976). ISBN 0-03-083993-9
- ¹⁹ Q.-K. Xue, T. Hashizume y T. Sakurai. "*Scanning tunnelling microscopy of III-V compound semiconductor (001) surfaces*". **Prog. Surf. Sci.** **56**, 1 (1997).
- ²⁰ Akihiro Ohtake, Masashi Ozeki, Tetsuji Yasuda y Takashi Hanada. "*Atomic structure of the GaAs(001)-(2x4) surface under As flux*". **Phys. Rev. B**, **65**, 165315 (2002).
- ²¹ V. P. LaBella, H. Yang, D. W. Bullock, y P. M. Thibado "*Atomic Structure of the GaAs(001)-(2x4) Surface Resolved Using Scanning Tunnelling Microscopy and First Principles Theory*". **Phys. Rev. Lett.** **83** (15), 2989 (1999).
- ²² Akihiro Ohtake, Pavel Kocán, Jun Nakamura, Akiko Natori, y Nobuyuki Koguchi. "*Kinetics in Surface Reconstructions on GaAs(001)*". **Phys. Rev. Lett.** **92** (23), 236105-1 (2004).
- ²³ E. Penev, P. Kratzer, y M. Scheffler. "*Atomic Structure of the GaAs(001)-C(4x4) Surface: First-Principles Evidence For Diversity of Heterodimer Motifs*". **Phys. Rev. Lett.** **93** (14), 146102-1 (2004).
- ²⁴ J. Mirecki Millunchick, A. Riposan, and B. J. Dall, Chris Pearson y B. G. Orr. "*Surface reconstructions of In-enriched InGaAs alloys*". **Appl. Phys. Lett.** **83** (7), 1361 (2003)
- ²⁵ John E. Mahan, Kent M. Geib, G.Y. Robinson, y G. Long. "*A review of the geometrical fundamentals of reflection high energy electron diffraction with applications to silicon surfaces*". **J. Vac. Sci. Technol. A** **8** (5), 3692 (1990)
- ²⁶ Richard Paul Mirin. "*Alternating Molecular Beam Epitaxy and Characterization of InGaAs Quantum Dots and Quantum Dots Lasers*". **Tesis doctoral presentada en el "Department of Electrical and Computer Engineering" de la UCSB, California**, (1996)
- ²⁷ C. T. Foxon, y B. A. Joyce, "*Interaction kinetics of As₂ and Ga on {100} GaAs surfaces*". **Surf. Sci.** **64**, 293 (1977).
- ²⁸ B. A. Joyce, J. Zhang, T. Shitara, J. H. Neave, A. Taylor, S. Armstrong, M. E. Pemble y C. T. Foxon, "*Dynamics and kinetics of MBE growth*". **J. Cryst. Growth** **115**, 338 (1991).
- ²⁹ R. Kaspi y S. A. Barrett, "*Analysis of GaAs(001) surface stoichiometry using Monte Carlo Simulations*". **Surf. Sci.** **241**, 146 (1991).
- ³⁰ Alexander Kley, Paolo Ruggerone, y Mathias. "*Novel Diffusion Mechanism on the GaAs(001) surface: The role of Adatom-Dimer Interaction*". **Phys. Rev. Lett.** **79** (26), 5278 (1997).
- ³¹ K. Ohta, T. Kojima y T. Nakagawa, "*Anisotropic surface migration of Ga atoms on Ga(001)*". **J. Cryst. Growth** **95**, 71 (1989).
- ³² K. Shiraishi. "*Ga atoms diffusion on an As-stabilized GaAs(001) surface via missing As dimer rows: First-principles calculation*". **Appl. Phys. Lett.** **60**, 1363 (1992).
- ³³ Y. Horikoshi, H. Yamaguchi, F. Briones, y M. Kawashima. "*Growth process of III-V compound semiconductors by migration enhanced epitaxy*" **J. Cryst. Growth** **105**, 326 (1990).
- ³⁴ M. A. Salmi, M. Alatalo, T. Ala-Nissila y R. M. Nieminen. "*Energetics and diffusion paths of gallium and arsenic adatoms on flat and stepped GaAs(001) surfaces*". **Surf. Sci.** **425**, 31 (1999).
- ³⁵ Leys MR. "*Fundamental growth kinetics in MOMBE/CBE, MBE and MOVPE*". **J. Cryst. Growth** **209** (2-3), 22 (2000)
- ³⁶ Antonio Brú, Sonia Albertos, Jose' Luis Subiza, José López García-Asenjo, e Isabel Brú.

-
- "The Universal Dynamics of Tumor Growth". **Biophysical Journal** **85**, 2948 (2003).
- ³⁷ S. M. Newstead, R. A. A. kubiak y E. H. C. Parker. "On the practical applications of mb surface phase diagrams". **J. Cryst. Growth** **81**, 49 (1987).
- ³⁸ V. P. LaBella, D. W. Bullock, C. Emery, Z. Ding, y P. M. Thibado. "Enabling electron diffraction as a tool for determining substrate temperature and surface morphology". **Appl. Phys. Lett.** **79** (19), 3065 (2001).
- ³⁹ A.S. Bracker, M.J. Yang, B.R. Bennett, J.C. Culbertson, y W.J. Moore. "Surface Reconstruction phase diagrams for InAs, AlSb, and GaSb". **J. Cryst. Growth** **220**, 384 (2000)
- ⁴⁰ Gilberto Medeiros Ribeiro. "Crescimento e Espectroscopia de pontos quânticos de InAs". **Tesis doctoral presentada en la Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciencias Exatas, Departamento de Física.**
- ⁴¹ Gilberto Medeiros, comunicación privada.
- ⁴² http://www.ece.utexas.edu/projects/ece/mrc/groups/street_mbe/mbechapter.html
- ⁴³ <http://www.veeco.com>
- ⁴⁴ F. Patella, F. Arciprete, M. Fanfoni, V. Sessi, A. Balzarotti y E. Placidi. "Reflection high energy electron diffraction observation of surface mass transport at the two- to three-dimensional growth transition of InAs on GaAs(001)". **Appl. Phys. Lett.** **87**, 252101 (2005).

3 Técnicas experimentales de caracterización *ex situ*

En el presente capítulo se describen brevemente las principales técnicas de caracterización *ex situ* (fuera del reactor de MBE), empleadas durante la realización de esta tesis doctoral para la caracterización de las muestras fabricadas.

La superficie de las muestras, así como la morfología de las nanoestructuras crecidas sobre ésta, se han estudiado mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM, del inglés “*Atomic Force Microscope*”) en modo contacto. La caracterización de las propiedades ópticas de las nanoestructuras embebidas en una matriz de GaAs intrínseco, se ha realizado mediante fotoluminiscencia (PL, del inglés “*Photoluminescence*”) de conjuntos macroscópicos, dependiente de la temperatura y de la potencia de excitación. Estas dos técnicas han sido las más utilizadas debido a que proporcionan una información muy útil sobre la calidad y cualidad de los procesos de crecimiento, por ello, los resultados obtenidos se han empleado como realimentación de los parámetros de crecimiento con el fin de optimizar al máximo la morfología y la emisión óptica de las nanoestructuras. La morfología y las propiedades estructurales de nanoestructuras embebidas en matrices de GaAs han sido caracterizadas mediante la microscopía por transmisión de electrones en sección transversal (XTEM, del inglés “*Cross Sectional Transmission Electron Microscope*”) y la microscopía túnel de barrido en sección transversal (XSTM, del inglés “*Cross Sectional Scanning Tunneling Microscope*”). Todas estas técnicas han sido aplicadas al estudio tanto de capas simples, como de capas apiladas de nanoestructuras.

Por otra parte, se han caracterizado de manera independiente los niveles energéticos para electrones y huecos de conjuntos macroscópicos de nanoestructuras en capas simples, empleando la espectroscopia de capacidad-voltaje a baja temperatura (10K) combinada con la fotoluminiscencia a baja temperatura de heteroestructuras del tipo diodo Schottky. Esta técnica ha sido introducida como una nueva herramienta de

caracterización en el IMM y ha significado una parte importante del trabajo y esfuerzo realizado durante el desarrollo de esta tesis doctoral. Se describirá aquí muy brevemente ya que será descrita en detalle en el capítulo 1.

3.1 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

Si bien son muchas las aplicaciones del AFM y sus diferentes variantes, su uso para la caracterización de superficies es la más extendida, debido a su gran versatilidad y alta precisión. El AFM permite caracterizar ampliamente la topografía de una alta gama de materiales (metálicos, aislantes, inorgánicos, orgánicos, biológicos, etc.) llegando a alcanzar resolución atómica en algunos de ellos. Además, puede funcionar tanto en atmósferas controladas como en líquidos o en UHV. Durante el desarrollo de esta tesis doctoral el AFM se ha empleado para caracterizar la superficie de las muestras y la morfología de nanoestructuras de InAs sobre sustratos de GaAs(001).

El principio básico de este microscopio es la interacción electrostática de una punta de radio nanométrico fijada en el extremo de una micropalanca flexible, con la superficie de la muestra a estudiar. En la figura 3.1(a) se muestra el esquema del AFM empleado para las medidas realizadas durante el desarrollo de esta tesis, cuyo funcio-

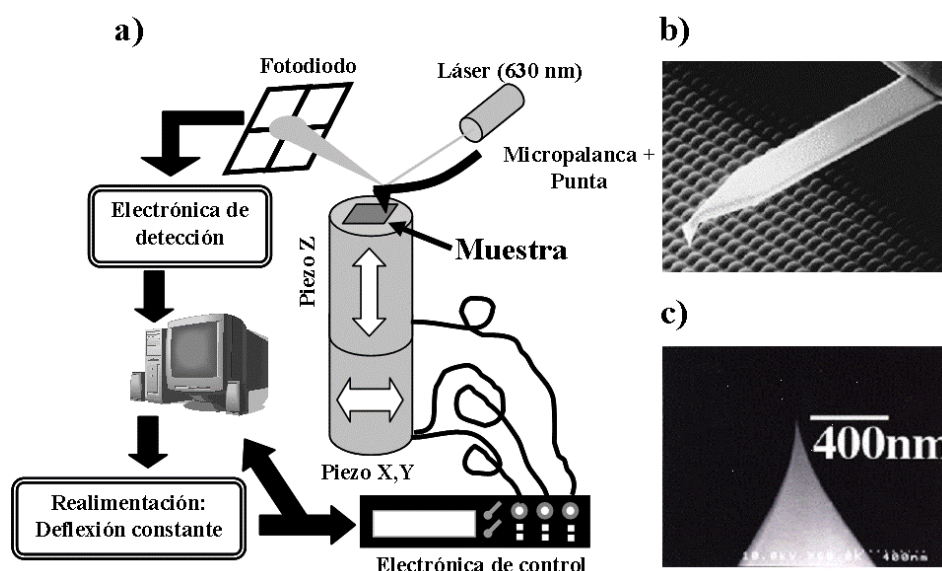


Figura 3.1 (a) Esquema del microscopio de fuerzas atómicas funcionando en modo contacto. (b) Imagen obtenida mediante un microscopio de barrido electrónico de una micropalanca³, similar a las empleadas durante esta tesis. (c) Detalle de la punta de SiN fijada en el extremo de la micropalanca, cuyo radio de curvatura nominal es de unos 15 nm

namiento se describe a continuación.

La muestra cuya superficie se desea estudiar se sujeta sobre un escáner piezoelectrico XYZ. Un tornillo micrométrico permite controlar en primera aproximación la distancia d entre la punta y la superficie de la muestra, mientras que el desplazamiento en el eje Z del escáner piezoelectrico lo hace de manera fina. Un haz láser rojo (630nm) se hace incidir sobre el extremo de la micropalanca en el cual está fijada la punta, de tal modo que el haz reflejado incida sobre el centro de un fotodiodo dividido en cuatro sectores. De este modo, cualquier variación de la diferencia entre las corrientes (o voltajes) de salida de los diferentes cuadrantes del diodo, será proporcional a la deflexión vertical (o lateral) de la micropalanca. Cuando d se hace menor que una determinada distancia crítica, las fuerzas electrostáticas son suficientemente grandes como para producir una deflexión detectable en la micropalanca¹. Estas fuerzas siguen principalmente un potencial del tipo Van Der Waals, siendo atractivas inicialmente y luego repulsivas conforme la distancia d disminuye².

Para obtener una imagen topográfica de la superficie, se fija una determinada distancia d como valor de trabajo; si d es tal que la interacción es atractiva se dice que se trabaja en modo no contacto, si por el contrario la interacción es repulsiva, en modo contacto (modo de deflexión constante). A continuación se desplaza la punta por la superficie mediante el escáner XY, siendo X la dirección de barrido rápido, e Y la dirección de barrido lento. En cada punto (x,y) del barrido se desplaza el escáner en la dirección Z mediante un sistema de realimentación electrónico, de tal modo que el valor de trabajo d (la señal del fotodiodo) se mantenga constante. Este desplazamiento queda registrado como componente z para cada coordenada (x,y) obteniéndose así el perfil topográfico de la superficie.

Todas las imágenes de este trabajo han sido realizadas en modo contacto y en aire, empleando un AFM construido en el IMM por el grupo de Fuerzas y Túnel, dirigido por el Prof. Ricardo García. Una fotografía de este AFM puede verse en la figura

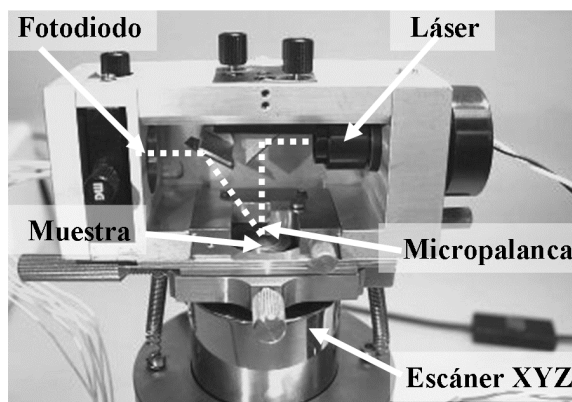


Figura 3.2: Fotografía del equipo de AFM construido en el IMM por el grupo de Fuerzas y Túnel, con el que se han medido las imágenes de AFM durante el desarrollo de esta tesis doctoral. (Fotografía por cortesía de J.M.García)

3.2 Se emplearon micropalancas comerciales de la marca Olympus³ con unas dimensiones de $200 \times 40 \times 800 \mu\text{m}^3$ (figura 3.1 (b)) y una constante elástica de 0.1 N/m; con una punta de forma piramidal de SiN y un radio nominal de unos 15 nm (figura 3.1 (c)). Se utilizó un escáner XYZ con una amplitud máxima de barrido de $5 \mu\text{m}^2$ en el plano y $1 \mu\text{m}$ en la dirección Z. Todas las imágenes constan de 512×512 puntos, y fueron tomadas a una frecuencia de barrido rápido entre 1 y 5 Hz.

3.2 Microscopía por transmisión de electrones en sección transversal (XTEM)

Tanto la microscopía por transmisión de electrones (TEM, del inglés “*Transmission Electron Microscope*”) como su variante el XTEM son dos técnicas que han resultado cruciales en el desarrollo tanto de la biología como del análisis de materiales. Ambas técnicas se basan en la pequeña longitud de onda asociada a electrones de alta energía (del orden de 0.003 nm para un potencial de aceleración de 150KV) así como en la facilidad para focalizar los mismos, para obtener imágenes con una alta resolución (típicamente 0.1 nm) y una gran cantidad de aumentos (típicamente $1 \times 10^6 \times$). Para ello, un haz de electrones de alta energía (entre 50-300 KeV)⁴ se focaliza sobre una capa muy fina del material que se desea estudiar. El haz de electrones es difractado y transmitido a través de la muestra y posteriormente focalizado mediante una lente objetivo para formar la primera imagen. Dependiendo de si esta imagen se forma a partir de un haz transmitido o un haz difractado* se dice que se trabaja en condiciones de “*campo claro*” o “*campo oscuro*”, respectivamente. Este funcionamiento se esquematiza en la figura 3.3.

Posteriormente, un sistema de lentes secundario proyecta la imagen ampliada

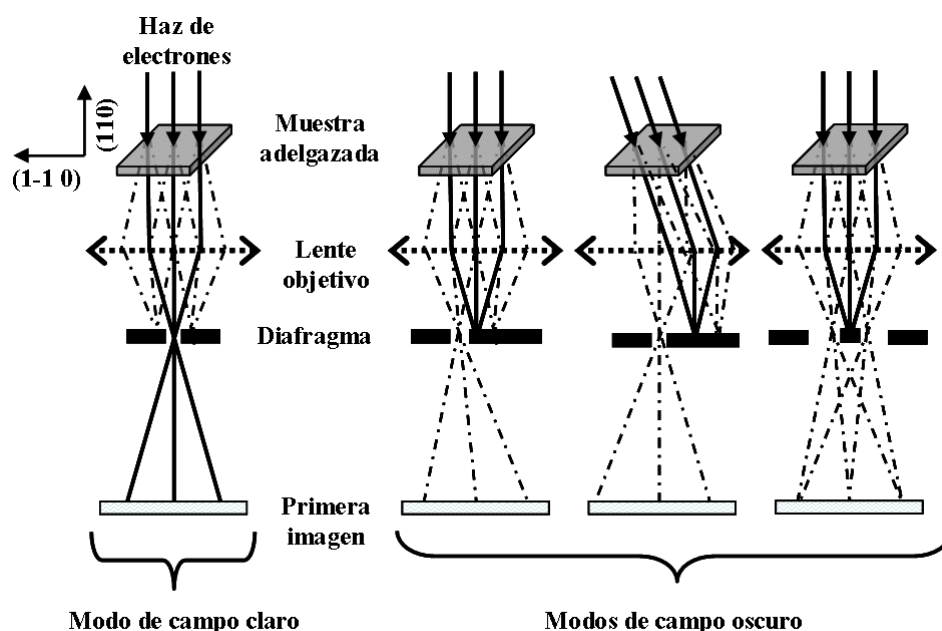


Figura 3.3: Esquema de los modos de funcionamiento de un microscopio de transmisión de electrones.

* En el argot técnico de la microscopía electrónica, se conoce como “*haz transmitido*” a aquel que no sufre difracción alguna y “*haz difractado*” al haz transmitido que sí sufre difracción.

cada en una pantalla fluorescente o similar; existen dos modos de observación: cuando el sistema de lentes secundarias focalizan el plano focal objeto de la lente objetivo, se proyecta la imagen ampliada del diagrama de difracción característico de la muestra estudiada, accediendo así a las propiedades de la red recíproca; si por el contrario se focaliza el plano focal imagen, se obtiene una imagen ampliada de la muestra con un contraste proporcional a la red real⁵. Debido a la alta dispersividad de los electrones y de su bajo coeficiente de transmisión, todo el proceso debe ser llevado a cabo en condiciones de vacío y el espesor de las muestras debe ser realmente pequeño (algunas decenas de nanómetro); lo que dificulta enormemente la preparación apropiada de las muestras y el proceso de medida.

En el caso de cristales semiconductores que nos ocupa, el análisis del contraste de las imágenes es muy complejo, por lo que se refuerza haciendo interferir varios haces difractados y/o transmitidos, obteniéndose así un contraste de fase, que requiere de modelos para su interpretación. Este contraste de fase se realiza seleccionando los haces difractados o transmitidos mediante un sistema de diafragmas colocados tras la lente objetivo y variando la orientación relativa entre la muestra y el haz de electrones. El contraste obtenido se debe principalmente a tres factores: la naturaleza química de los átomos (número atómico Z), deformaciones de los planos cristalinos (campos de tensiones), o desuniformidades en el espesor de la muestra adelgazada. Por ello, las imágenes de TEM proporcionan información del promedio a lo largo del espesor de la muestra, sobre los defectos del cristal, los campos de tensiones, la morfología, la composición de las nanoestructuras y la calidad de las intercaras en el caso de heteroestructuras.

Con el fin de obtener imágenes de alta resolución y disminuir los efectos debidos a las desuniformidades del espesor, se realiza un complejo adelgazamiento de las muestras mediante clivado, pulido mecánico y bombardeo iónico de haces focalizados. Cuando las muestras son adelgazadas a lo largo de la dirección de crecimiento ((001) en nuestro caso) se observaran imágenes de vista plana o TEM, y cuando lo son a lo largo de las direcciones perpendiculares ((110) o (1-10)), imágenes de sección transversal o XTEM.

En este trabajo se analizaron mediante TEM y XTEM tanto muestras con capas simples como con capas apiladas adelgazadas entre 2 y 50 nm. Las imágenes de XTEM fueron tomadas cerca del eje de zona de las direcciones (110) o (1-10) en modo de campo oscuro en la reflexión 002; lo que proporciona esencialmente información sobre la composición. Todas las imágenes presentadas en este trabajo fueron tomadas por el Dr. Sergio Ignacio Molina y su grupo (principalmente por T. Ben) en el departamento de Ciencias de Materiales e I.M. y Q.I. de la Universidad de Cádiz. Se emplearon los siguientes microscopios: JEOL-1200EX (120 KeV.), JEOL-2010F (200 KeV.) y JEOL-4000EX (400 KeV.)⁶.

3.3 Microscopía túnel de barrido en sección transversal (XSTM)

Desde su invención a principios de los años 80⁷, el microscopio túnel de barrido (STM, del inglés “*Scanning Tunneling Microscope*”) se ha convertido en el rey de la caracterización de superficies, ya que no sólo permite alcanzar resolución atómica o molecular en una gran cantidad de materiales, sino que además proporciona también información sobre las propiedades electrónicas en la superficie. El STM se basa en hacer circular una corriente túnel (entre decenas de pA y algunos nA) entre una punta metálica muy afilada, (fabricada generalmente de tungsteno) y una superficie conductora (o semiconductora), separadas una distancia d (del orden de algunas décimas de nm) y entre las que se aplica una diferencia de potencial ΔV (entre -5 y 5 V). La corriente túnel es proporcional a la convolución entre la densidad local de estados de la punta y de la muestra, así como de d y ΔV ⁸. Las medidas pueden hacerse tanto en aire como en ultra alto vacío (UHV), siendo este último caso el más extendido debido a que se reduce la contaminación y se obtiene una caracterización más fiable de la superficie al eliminar la capa de agua presente inicialmente sobre la misma. La técnica STM es sensible solamente a las capas próximas a la superficie (2 o 3 primeras capas) si bien cuando no existen estados de superficie que anclen el nivel de Fermi (Vg. en el caso del GaAs(001)⁹), es posible obtener información sobre las propiedades electrónicas del material en volumen.

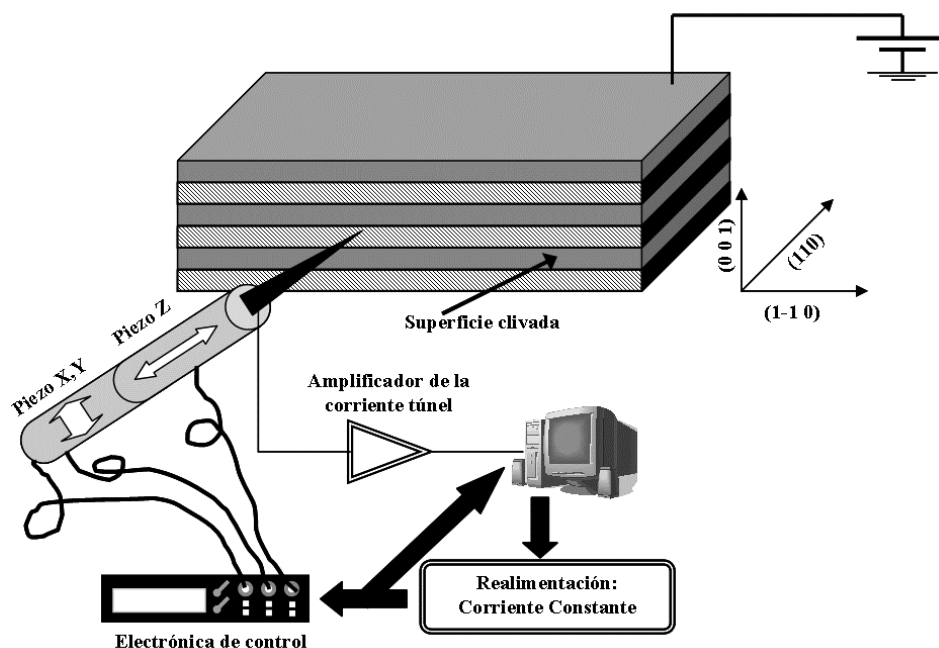


Figura 3.4: Esquema de un microscopio túnel de barrido en sección transversal, trabajando en el modo de corriente túnel constante.

Para obtener una imagen STM se sigue un procedimiento muy parecido al descrito en la sección 3.1. La muestra cuya superficie se quiere estudiar se monta sobre un escáner piezoeléctrico XYZ con un rango dinámico grande (varias micras en todas direcciones) y la punta de tungsteno sobre un escáner XYZ de rango dinámico pequeño (decenas de nm² por décimas de nm). Básicamente, existen dos modos de funcionamiento. En un caso (modo de “*corriente constante*”), se fija como valor de trabajo una determinada corriente túnel y se barre la superficie XY, en cada punto (x, y) se desplaza la punta en la dirección Z mediante un sistema de realimentación electrónica de tal modo que la corriente se mantenga constante y se registra como componente z el desplazamiento del escáner. Así se obtiene un perfil topográfico aparente. En el segundo modo (modo de “*distancia constante*”), se fija como valor de trabajo una distancia d y ΔV fijos, y se registra el valor de la corriente túnel para cada punto de la superficie escaneada, obteniéndose así un perfil aparente de la densidad local de estados para una energía dada⁸. Dependiendo de la polaridad de ΔV se inyectan electrones desde la punta hacia la superficie (estados vacíos, aplicando una polaridad positiva a la muestra) o al revés (estados llenos).

Una de las principales aplicaciones del STM es la espectroscopia túnel de barrido (STS, del inglés “*Scanning Tunneling Spectroscopy*”). Esta técnica consiste en fija un valor de trabajo d constante, desconectar la realimentación electrónica momentáneamente (unos 25 ms), y para cada punto (x,y) medir los distintos valores que adquiere la corriente túnel cuando se barre el valor de ΔV . Se obtiene así una curva I-V para cada punto escaneado de la superficie (generalmente se obtiene un promedio de varias curvas I-V en cada punto). De este modo, es posible obtener información muy valiosa sobre la densidad local de estados, puesto que, en general, la conductancia diferencial normalizada, $(dI/dV)/(I/V)$, es un valor proporcional a la densidad de estados e independiente de otros factores¹⁰.

El XSTM es una variante del STM que se aplica principalmente al estudio de semiconductores. En esta técnica se exploran mediante STM y STS las propiedades de superficies paralelas a la dirección de crecimiento (como la (110) o la (111)) clivadas en condiciones de UHV, lo que proporciona superficies atómicamente planas en rangos amplios. Esto permite obtener información, entre otras cosas, sobre la calidad de las intercaras en heteroestructuras, las propiedades electrónicas de dispositivos (como el alineamiento de bandas en un diodo PIN); o la morfología, composición y distribución de tensiones de nanoestructuras embebidas en matrices semiconductoras. Un esquema del funcionamiento de un XSTM se representa en la figura 3.4. En el caso de los semiconductores III-V, la primera capa de la superficie clivada está formada por cationes (elemento III) y aniones (elemento V) cuyos enlaces se corresponden con estados vacíos y estados llenos, respectivamente. Esto permite al XSTM diferenciar las subredes de elemento III o V variando simplemente la polaridad de ΔV ¹¹. Por ejemplo, en el caso de una superficie de GaAs (110), aplicando un potencial positivo sobre la muestra (ΔV negativo) se obtienen imágenes de los orbitales correspondientes a estados vacíos, identificando así las posiciones de los átomos de Ga sobre la superficie clivada. Además, cuando las heteroestructuras presentan diferencia de parámetro de red, como las nanoestructuras de InAs sobre GaAs, aparecen deformaciones mecá-

nicas en las superficies clivadas debido a las relajaciones elásticas (y/o plásticas) inducidas por la acumulación de tensiones, proporcionales a la composición. Se ha demostrado que el XSTM es más sensible a estas deformaciones mecánicas que a las diferencias eléctricas debidas a composición cuando se trabaja a voltajes altos y se analizan los estados llenos de las superficies (típicamente -3V aplicados a la muestra)¹². A partir de las imágenes de topografía aparente medidas en estas condiciones, es posible calcular con mucha precisión la composición de las heteroestructuras.

Las imágenes de XSTM mostradas en este trabajo, fueron obtenidas por el Dr. P.M. Koenraad y su grupo (principalmente por P. Offermans), en el Departamento de física de semiconductores de la Universidad tecnológica de Eindhoven, Holanda.

3.4 Fotoluminiscencia (PL)

La medida de la fotoluminiscencia (PL, del inglés "*Photoluminescence*") es una técnica fundamental en la caracterización de las propiedades ópticas de materiales semiconductores. Consiste en analizar espectralmente la luz emitida por la muestra tras excitarla previamente con luz, generalmente mediante un haz láser. La energía de los fotones empleados para la excitación (E_{exc}), así como la potencia del haz empleado para la excitación y la temperatura de la muestra, determinan las condiciones de trabajo del experimento de PL. Entre las diferentes condiciones de trabajo, hay que destacar que:

- La E_{exc} determina la profundidad con respecto a la superficie en la cual se foto-generan los pares electrón-hueco, esta distancia se conoce como longitud de penetración óptica, y es inversamente proporcional al coeficiente de absorción del material estudiado para la longitud de onda correspondiente a E_{exc} .
- Cuando la E_{exc} es superior a la energía de las transiciones radiativas permitidas en el material estudiado, se dice que se trabaja en condiciones no resonantes. En este caso, los pares electrón-hueco fotogenerados minimizan su energía cinética mediante la emisión de fonones a la red antes de recombinar. Esta recombinación puede producirse de manera radiativa o no radiativa dependiendo principalmente de las propiedades y temperatura de la muestra. Además, en estas condiciones se favorecen las transiciones radiativas de más baja energía.
- Cuando la E_{exc} es equivalente a la energía de una transición radiativa, se dice que se trabaja en condiciones resonantes. En este caso, se favorecen las recombinaciones radiativas, y sólo se observa recombinación en las transiciones cuya energía sea igual o menor que E_{exc} .

En el caso de semiconductores, la PL nos proporciona información acerca de

de las transiciones permitidas entre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia proporcionando así información acerca de la banda prohibida del material. Los pares electrón-hueco pueden estar acoplados mediante interacción coulombiana, formando excitones cuya energía de recombinación es menor que la de la banda prohibida y están sujetos a determinadas reglas de conservación del momento lineal. En el caso de nanoestructuras semiconductoras, el caso es muy similar, y la PL nos proporcionará esencialmente información acerca de la estructura de niveles energéticos de las nanoestructuras, a partir de las recombinaciones radiativas posibles entre los mismos. La PL también nos proporcionará información sobre la densidad, tamaño o dinámica de captura y recombinación de las nanoestructuras, tal y como se explicó en el capítulo 1¹³.

Los espectros de PL de esta tesis fueron obtenidos en el IMM, el montaje experimental empleado está esquematizado en la figura 3.5. Se empleo como fuente de

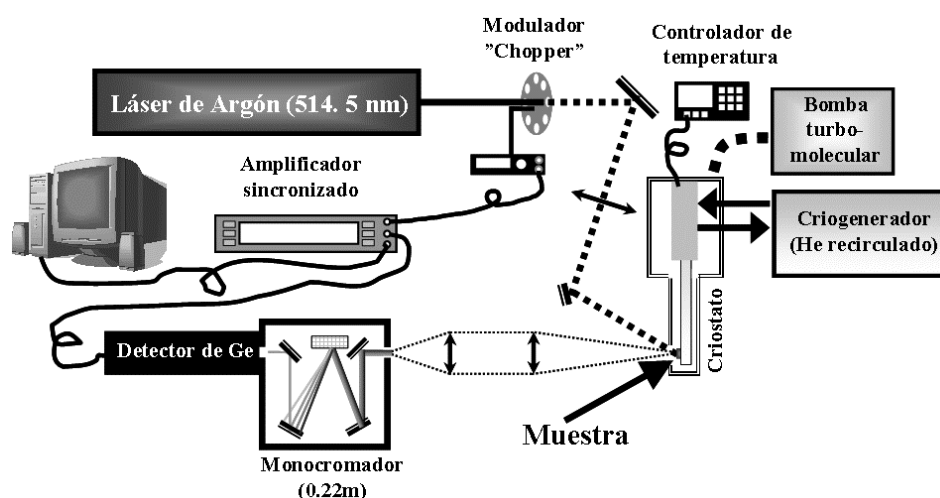


Figura 3.5: Esquema del montaje experimental empleado para las medidas de fotoluminiscencia de este trabajo.

excitación un láser de Argón sintonizado en la línea de emisión de 514.5 nm (2.409 eV), cuya longitud de penetración óptica en el GaAs es aproximadamente de $1\ \mu\text{m}$ a temperatura ambiente. Este haz se modula mediante un modulador óptico (“chopper”) a una frecuencia aproximada de 200Hz, cuya señal se introduce como referencia de un amplificador sincronizado (“lock-in”). El haz se focaliza en la muestra mediante una lente con $f/\#$ de 5, y que proporciona un spot de $100\ \mu\text{m}$ de diámetro, aproximadamente. La muestra se coloca sobre un dedo frío refrigerado mediante un circuito cerrado de He recirculado, dentro de un criostato en el que se hace vacío mediante una bomba turbo-molecular y una bomba rotatoria, alcanzando una presión inferior a 10^{-6} mbar. a temperatura ambiente. Una resistencia en la punta del dedo frío y un diodo de GaAs para medir la temperatura, conectados a un controlador permiten variar la temperatura de la muestra en un rango de 10-350 K. La PL emitida por la muestra se focaliza a la entrada de un monocromador simple de 22 cm., mediante dos lentes. El monocroma-

dor consta de una red de difracción intercambiable, en función del rango de longitudes de onda que se desee dispersar. En este trabajo se han utilizado una red de 1200 líneas/mm (red X1, blaze=750 nm.) y una red de 600 líneas/mm (red X2, blaze = 1500 nm.). Para cada longitud de onda, la luz dispersada es detectada a la salida del monocromador mediante un detector de Germanio refrigerado por nitrógeno líquido. Este fotodetector está formado por un diodo PIN refrigerado, polarizado en inversa mediante un voltaje entre 200 y 400 V; y posee una gran sensibilidad en el rango espectral de 800 a 1700 nm (1.55-0.73 eV). Por ello, es muy adecuado para el estudio de PL de nanoestructuras de InAs sobre GaAs. La señal a la salida del detector, que está modu-

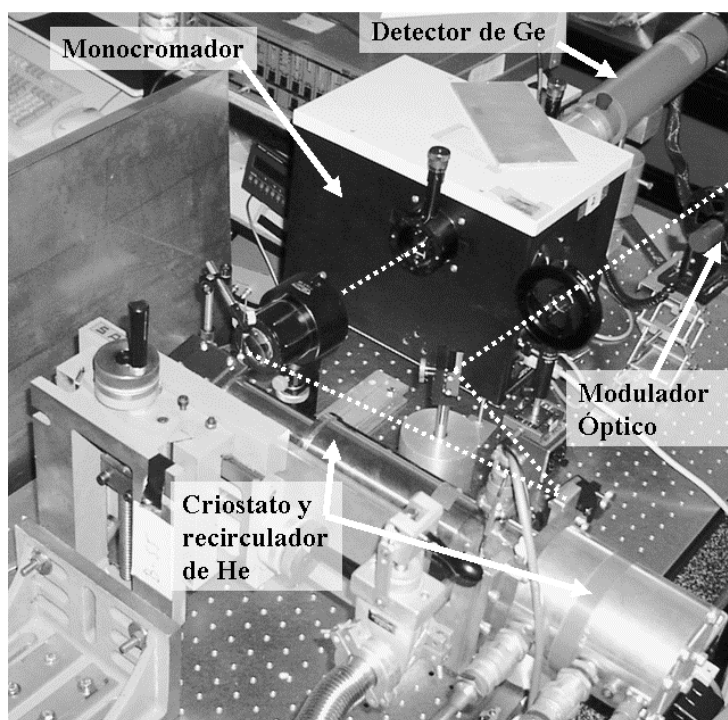


Figura 3.6: Fotografía del montaje experimental empleado durante el desarrollo de esta tesis doctoral en el IMM para las medidas de fotoluminiscencia. (Fotografía por cortesía de J.M.García)

lada a la misma frecuencia que la excitación, se introduce a la entrada del amplificador sincronizado lock-in. Así, se obtiene un voltaje proporcional a la intensidad de la luz emitida por la muestra para una longitud de onda dada. Este tipo de detección en fase mediante un amplificador sincronizado permite obtener espectros con una extraordinaria relación señal-ruido y además, discrimina la señal de la muestra de otras posibles fuentes de luz que emitan a la misma longitud de onda que esta.

Todo el sistema se controla mediante un ordenador que gestiona el movimiento del monocromador, se realiza de este modo un barrido entre dos longitudes de onda en pasos equidistantes, en cada punto se realiza una parada (típicamente de 0.5 s)

al final de la cual queda registrado el valor de la longitud de onda y del valor promedio del voltaje medido por el amplificador sincronizado.

Los espectros de PL que se muestran en este trabajo han sido tomados empleando unos valores típicos de 1 nm como paso entre puntos, un tiempo de espera entre puntos de 0.5 s, y un tiempo de integración para el amplificador sincronizado de 0.2 s. El montaje experimental descrito permite medir los espectros de fotoluminiscencia en función de la temperatura de la muestra en un rango de 10 a 300 K, así como en función de la potencia de excitación. Para este último caso se emplean filtros neutros para disminuir la potencia del haz láser.

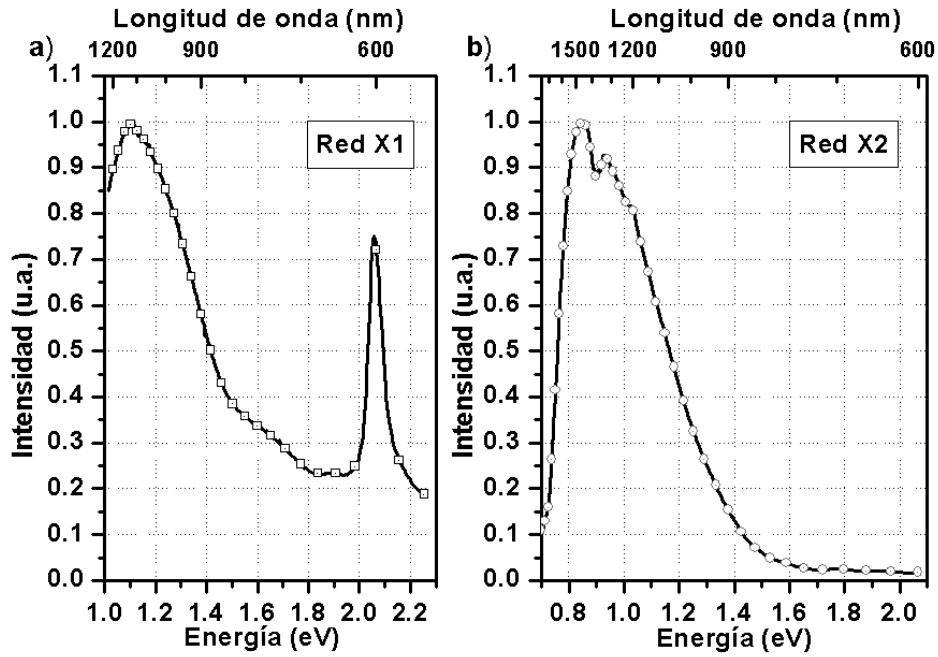


Figura 3.7: Curvas experimentales de respuesta espectral del montaje de fotoluminiscencia empleadas para normalizar los espectros de este trabajo, empleando **a)** un red X1 en un rango de longitudes de onda de 550 a 1220 nm y **b)** una red X2 en un rango de 600 a 1700 nm.

Para interpretar correctamente los espectros de PL medidos, es necesario tener en cuenta que el espectro obtenido mediante el montaje experimental descrito, es la convolución entre la luz emitida por la muestra y la respuesta espectral del montaje experimental; esto es: transmitancia de las lentes de focalización, transmitancia del monocromador y respuesta espectral del detector de Germanio. Si bien podemos suponer que la respuesta espectral es esencialmente plana para rangos de longitudes de onda pequeños, esto no es así para rangos amplios como es nuestro caso. Por tanto, con el fin de eliminar las contribuciones de la respuesta espectral del montaje experimental a los espectros de PL medidos, se han normalizado todos los espectros de este

trabajo por la curva experimental de respuesta espectral del montaje experimental para cada caso. Estas curvas se muestran en la figura 3.7, para las diferentes redes de difracción empleadas. Las curvas han sido medidas empleando una lámpara halógena de cuarzo-tungsteno colocada en la posición de la muestra, y condiciones típicas de medida. Si bien la lámpara empleada tiene una dependencia espectral en el rango de interés, ésta es muy pequeña en comparación con la respuesta de otros elementos y se puede considerar despreciable.

3.5 Espectroscopia de Capacitancia-voltaje

Como ya se comentó en la introducción de este capítulo, la espectroscopia de capacitancia-voltaje se describirá con detalle en el capítulo 1 de esta memoria. Por ello, se describirá aquí muy brevemente.

La espectroscopia de capacitancia-voltaje es una técnica que permite estudiar el confinamiento cuántico de nanoestructuras semiconductoras a baja temperatura a partir de la variación controlada de los estados de carga de las mismas. Permite determinar, entre otras cosas, el tipo de confinamiento cuántico (si este es en una, dos o tres dimensiones) o la estructura de niveles energéticos con respecto al borde de la banda de conducción o de la banda de valencia. Para ello, las nanoestructuras se introducen en estructuras de diodo, bien del tipo PIN o del tipo Schottky; dispositivos que permiten variar de manera controlada la posición del nivel de Fermi mediante la aplicación de un voltaje externo. Aplicando un pequeño voltaje alterno superpuesto con un voltaje continuo y haciendo coincidir la posición del nivel de Fermi con la posición de algún nivel energético de las nanoestructuras (bien para electrones o para huecos, dependiendo del tipo de dispositivo empleado) es posible estudiar la capacidad diferencial de las mismas, directamente relacionada con sus propiedades de confinamiento¹⁴.

En esta tesis, la espectroscopia de capacitancia-voltaje se ha empleado, combinada con la fotoluminiscencia, para determinar la estructura de niveles energéticos a baja temperatura, tanto para electrones como para huecos, de capas simples de puntos cuánticos y anillos cuánticos de InAs sobre GaAs (001).

3.6 Bibliografía

-
- ¹ G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. "Atomic force microscope". **Phys. Rev. Lett.** **56**, 930 (1986).
- ² Rebeca howland and Lisa Benatar. "A practical Guide to Scanning Probe Microscopy". **Park scientific instruments** (1997).
- ³ <http://www.olympus.co.jp/en/insg/probe/img/catalog05E.pdf>
- ⁴ "Electron microscopy: transmission". The encyclopedia of materials: science and technology, 2569-2577. **Elsevier** (2001). ISBN: 0-08-0431526.
- ⁵ http://www.escet.urjc.es/~material/docencia/doctorado_archivos/microscopia/tema2_TEM.pdf
- ⁶ http://www.jeol.com/tem/_tem.html
- ⁷ G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. "Tunneling through a controllable vacuum gap". **Appl. Phys. Lett.** **40**, 178 (1982).
- ⁸ "Scanning tunnelling microscopy". The encyclopedia of materials: science and technology, 2569-2577. **Elsevier** (2001). ISBN: 0-08-0431526.
- ⁹ R.M. Feenstra and J.A. Stroscio. "Tunneling spectroscopy of GaAs(110) surface". **Jour. Vac. Sci. technol. B.** **5(4)**, 923 (1987)
- ¹⁰ Jorge M. García. "Efectos de confinamiento cuántico obseados a temperatura ambiente ç mediante espectroscopia túnel en metales: Cu(111) y Au(100). **Tesis doctoral presentada en el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid**, (1995).
- ¹¹ Edward T. Yu. "Cross-Sectional Scanning Tunneling Microscopy". **Chem. Rev.**, **97**, 1017 (1997).
- ¹² R.M. Feenstra. "Comparison of electronic and mechanical contrast in scanning tunneling microscopy images of semiconductor heterojunctions". **Physica B** **273-274**, 796 (1999)
- ¹³ Meter Y. YU, Manuel Cardona. "Fundamentals of semiconductors". Physics and materials properties. **Springer** (1996), ISBN 3-540-58307-6
- ¹⁴ D. Bimberg, M. Grundmann, N.N. Ledentsov, "Quantum Dot Heterostructures", **John Wiley & sons Ltd.** (1999), ISBN 0-471-97388-2

4 Control sobre la morfología, densidad y emisión óptica de nanoestructuras autoensambladas de In(Ga)As sobre GaAs (001): De los Puntos a los Anillos cuánticos

4.1 Introducción

Como ya se comentó en la sección **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** de la introducción de esta memoria, las condiciones durante el proceso de autoensamblado determinan la morfología, composición y tensión interna de las nanoestructuras; y por tanto sus propiedades de confinamiento cuántico y de emisión óptica (PL). Estas condiciones vienen determinadas por los parámetros de crecimiento, tales como temperatura del sustrato, velocidad de crecimiento, presión de elemento V, etc., empleados durante la deposición del material que forma las nanoestructuras, InAs en nuestro caso. En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante la realización de esta tesis doctoral sobre la fabricación de puntos cuánticos autoensamblados de InAs sobre GaAs(001) mediante MBE, donde se mostrará cómo influyen los parámetros de crecimiento sobre las diferentes propiedades de las nanoestructuras, y cómo es posible modificar de una manera controlada estas propiedades empleando un recubrimiento parcial de GaAs, tras el proceso de autoensamblado.

En primer lugar, se presentará un resumen sobre la estructura de las muestras estudiadas en este capítulo y de los parámetros de crecimiento empleados para la fabricación de las regiones comunes de las diferentes muestras.

Con el fin de facilitar la discusión de los resultados obtenidos, se realizará una introducción breve al modelo de confinamiento cuántico propuesto en la literatura para las nanoestructuras estudiadas en esta tesis: puntos cuánticos (QDs) y anillos cuánticos (QRs). Todos los resultados de este capítulo y de capítulos posteriores se discutirán e interpretarán de manera cualitativa en base a este modelo.

La siguiente sección está dedicada a un estudio intensivo de los QDs. Se presentarán los resultados obtenidos tras un estudio sistemático sobre la influencia de los parámetros de crecimiento en las propiedades de las nanoestructuras: densidad, morfología y emisión óptica. Este estudio concluye con la optimización de los parámetros de crecimiento para obtener conjuntos de QDs con las propiedades deseadas para este trabajo, y que fueron descritas en la sección **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** de esta memoria. Este tipo de QDs se describirán en detalle, puesto que serán el punto de partida para obtener el resto de nanoestructuras estudiadas durante el desarrollo de esta tesis doctoral, en particular de los anillos cuánticos (QRs)

Una vez obtenidos los conjuntos de QDs con las propiedades adecuadas, se presentarán los resultados obtenidos al recubrir parcialmente estos QDs con capas de GaAs bajo diferentes condiciones de crecimiento. Se obtienen de este modo diferentes morfologías, cada una con una emisión de PL característica. Esta sección concluye con la presentación de las condiciones óptimas para obtener QRs a partir de los QDs iniciales tras el proceso de recubrimiento parcial. Se describirán con mayor detalle las propiedades ópticas y morfológicas de estos QRs y se presentará un modelo desarrollado durante esta tesis por comprender la formación de las distintas morfologías tras recubrir parcialmente los QDs empleando diferentes parámetros de crecimiento.

El capítulo finaliza con un resumen de las conclusiones más importantes.

4.2 Descripción de la estructura y crecimiento de las muestras.

La estructura de todas las muestras empleadas a lo largo de este capítulo para el estudio de las propiedades de nanoestructuras autoensambladas (puntos cuánticos (QDs) y anillos cuánticos (QRs), principalmente) de InAs sobre GaAs(001) se muestra en la figura 4.1. La estructura de las muestras, los parámetros de crecimiento y el procedimiento de crecimiento empleados en la fabricación es común a todas las muestras, y entre una muestra y otra solamente cambian las condiciones de crecimiento empleadas durante el proceso de autoensamblado de las nanoestructuras y la *BEP* de Arsénico empleada durante el crecimiento de la estructura. Cada muestra consta de dos capas de nanoestructuras, una capa embebida en una matriz de GaAs que se emplea para el estudio de las propiedades ópticas de las nanoestructuras (PL), y una capa en la super-

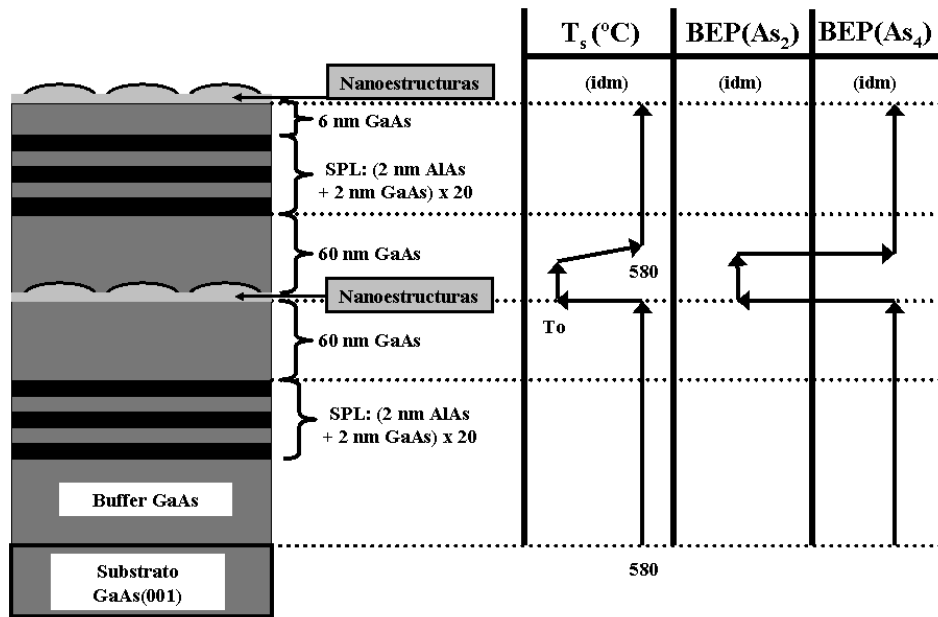


Figura 4.1: Esquema de la estructura de las muestras empleadas en este capítulo para el estudio de la morfología y emisión óptica de nanoestructuras autoensambladas de InAs sobre GaAs (001). Se muestran los espesores típicos de cada región y la variación de los parámetros de crecimiento durante la fabricación de la estructura.

ficie de la muestra que se emplea para estudiar la morfología mediante AFM. Las nanoestructuras de la superficie se fabrican reproduciendo las condiciones de crecimiento de las nanoestructuras enterradas. Este diseño permite correlacionar las propiedades de confinamiento cuántico y emisión óptica (PL) de las nanoestructuras enterradas con la morfología de las nanoestructuras en la superficie, a la vez que minimiza la cantidad de substratos empleados y el tiempo necesario para realizar un estudio sistemático en comparación con el que se necesitaría si se fabricasen dos muestras, una para el estudio de la morfología y otra para la emisión de PL.

Para la fabricación de las muestras, se emplean GaAs, AlAs e InAs, este último para la fabricación de las nanoestructuras. Los parámetros de crecimiento comunes a todas las muestras estudiadas son:

- $V_c(\text{GaAs}) = 1 \text{ MC/s}$
- $V_c(\text{AlAs}) = 0.5 \text{ MC/s}$

A lo largo de toda la estructura, la $\text{BEP}(\text{As}_4)$ se mantiene constante en un valor que depende del diseño de la muestra. Solamente se modificará la temperatura del cracker de Arsénico en determinados momentos con el fin de obtener un $\text{BEP}(\text{As}_2)$ en algunas regiones de la estructura, como puede ser durante la deposición de InAs para la obtención de las nanoestructuras.

El procedimiento de fabricación se describe a continuación. Un vez evaporado el óxido nativo de la superficie lista para la epitaxia según el procedimiento descrito en la sección 2.6.1, se deposita una capa gruesa de GaAs (*“Buffer layer”*) con un espesor típico de 150 nm a una $T_s=580^\circ\text{C}$ y una *BEP* de As_4 constante y que dependerá del diseño de cada muestra. Este buffer de GaAs se deposita con el fin de obtener una superficie plana y libre de defectos. En el caso de las muestras empleadas para el estudio de XSTM, el buffer de GaAs se dopa con Si (1×10^{17} donores/ cm^3) para poder definir un contacto óhmico sobre la estructura y poder aplicar así un voltaje punta-muestra y drenar la corriente túnel generada. Después del buffer de GaAs y sin modificar los parámetros de crecimiento ni realizar ninguna pausa, se deposita una superred de periodo corto (SPL del inglés *“Short Period Super Lattice”*) compuesta por veinte periodos de 2 nm de AlAs y 2 nm de GaAs. Después de la SPL se continúa creciendo en idénticas condiciones una capa de 60 nm de GaAs. Tras esta capa, se realiza una parada de dos minutos, durante la cual se adapta la temperatura del sustrato (típicamente entre 470 y 530°C) y el tipo de arsénico (si fuera necesario), hasta obtener las condiciones de crecimiento deseadas para depositar el InAs necesario hasta completar el proceso de autoensamblado de las nanoestructuras. Una vez depositado el espesor de InAs deseado se realiza una pausa de un minuto con el fin de realizar un recocido de las nanoestructuras. El método empleado para la deposición de InAs y las ventajas del recocido se describirán en la sección 4.4. A continuación se recubren las nanoestructuras con 60 nm de GaAs en dos etapas. Los primeros 20 nm de GaAs se depositan a la misma T_s y *BEP*(As_4 o As_2) a las que se depositó el InAs para autoensamblar las nanoestructuras, a continuación sin realizar ninguna parada, se incrementa la temperatura del sustrato mediante una rampa de aproximadamente $50^\circ\text{C}/\text{min}$, hasta recuperar una $T_s=580^\circ\text{C}$ y en el mismo instante en el que se inicia la rampa, se disminuye la temperatura del cracker de As hasta recuperar la *BEP*(As_4) inicial, se depositan de este modo los 40 nm de GaAs restantes. Las ventajas y desventajas de esta metodología para recubrir totalmente las nanoestructuras se discutirán en la sección 4.4. Una vez completados los 60 nm de GaAs se deposita otra SPL idéntica a la anterior, que se completa con 6 nm de GaAs. En la superficie de la muestra se repite el procedimiento de deposición de InAs empleado para autoensamblar las nanoestructuras, y transcurrido el tiempo de recocido, se enfría la muestra rápidamente ($-100^\circ\text{C}/\text{min}$). Para las condiciones de crecimiento empleadas, las barreras de GaAs y AlAs de toda la estructura se depositan sobre una reconstrucción (2x4).

Para las nanoestructuras enterradas, el *Gap* del InAs de las nanoestructuras queda rodeado por la barrera del *Gap* del GaAs circundante, y todo ello rodeado por las barreras del *Gap* de las SPL de AlAs/GaAs. La presencia de las dos SPL antes y después de las nanoestructuras, previene la difusión de los portadores fotogenerados hacia posibles centros de recombinación no radiativa presentes en el sustrato y/o en la superficie de la muestra, y mejoran por tanto la probabilidad de captura y recombinación radiativa de los portadores fotogenerados en las nanoestructuras, sobre todo a temperaturas próximas a la temperatura ambiente¹. Mediante la fabricación de varias muestras en las que no se depositaron nanoestructuras en la superficie, se ha comprobado que la presencia en la superficie de nanoestructuras no altera la longitud de onda

de emisión ni la eficiencia de recombinación de las nanoestructuras embebidas en la matriz de GaAs.

Como se mostrará en las secciones subsiguientes, el empleo de un $V_c(\text{GaAs})$ de 1 MC/s o de una $\text{BEP}(\text{As}_4)$ constante a lo largo de toda la estructura tiene consecuencias importantes sobre la morfología composición y emisión de PL de las nanoestructuras. Antes de pasar a discutir los resultados obtenidos, comentaremos brevemente el modelo propuesto en la literatura para el confinamiento cuántico de las nanoestructuras (QDs, QRs y otros) estudiadas en esta tesis.

4.3 Confinamiento cuántico y emisión óptica de QDs y QRs: El potencial armónico bidimensional y las reglas de selección.

A lo largo de esta tesis y con el fin de correlacionar las propiedades estudiadas de las nanoestructuras (como la emisión de PL, la morfología estudiada mediante AFM o los resultados obtenidos mediante espectroscopia de capacitancia-voltaje) con las propiedades de confinamiento cuántico, se empleará el modelo del potencial parabólico bidimensional².

En general, las nanoestructuras estudiadas en este trabajo tienen forma de lente plano-convexa, y en una buena aproximación poseen simetría de revolución a lo largo de la dirección de crecimiento (sobre todo los QDs). La relación de aspecto altura:diámetro de la base ($h:d$) de estas nanoestructuras suele ser muy pequeña, en general menores de 1:3. En la aproximación de la función de onda envolvente (Hamiltoniano efectivo), podemos considerar que el potencial de confinamiento cuántico describe la morfología particular de las nanoestructuras, además de incluir los efectos de la modulación de composición, tensión elástica, alineamiento de bandas, etc.³. Debido a la pequeña relación de aspecto, podemos separar los efectos del confinamiento cuántico a lo largo de la dirección vertical, de los de la dirección lateral. Para la dirección vertical el confinamiento cuántico puede llegar a ser un orden de magnitud mayor que a lo largo de la dirección lateral, y en primera aproximación podemos considerar que únicamente produce un estado ligado, que se corresponde con el estado fundamental de cada banda. El resto de los posibles estados ligados y contribuciones a la energía del estado fundamental en la nanoestructura son debidos al confinamiento lateral, que se puede aproximar adecuadamente por un potencial parabólico bidimensional. La aproximación descrita dejará de ser cierta cuando la morfología, composición o relación de aspecto de las nanoestructuras no cumplan las condiciones descritas. También cabe esperar que la aproximación mediante un potencial parabólico bidimensional sea menos precisa en la descripción de los estados de la banda de valencia, donde se sabe que los efectos de la mezcla del carácter hueco ligero-hueco pesado pueden ser importantes, sobre todo para los estados excitados⁴. Dentro de esta

aproximación consideraremos que al menos para el estado fundamental y el primer estado excitado de la banda de valencia, las propiedades de los huecos pueden ser descritas adecuadamente por la masa efectiva del hueco pesado y su pseudo spin, $s_h = \pm 1/2$ cuando $j = \pm 3/2$.

Un esquema del modelo de confinamiento propuesto para los QDs y los QRs se muestra en la figura 4.2 donde se muestra un punto cuántico con los correspondientes potenciales de confinamiento cuántico para la dirección de crecimiento [001] y

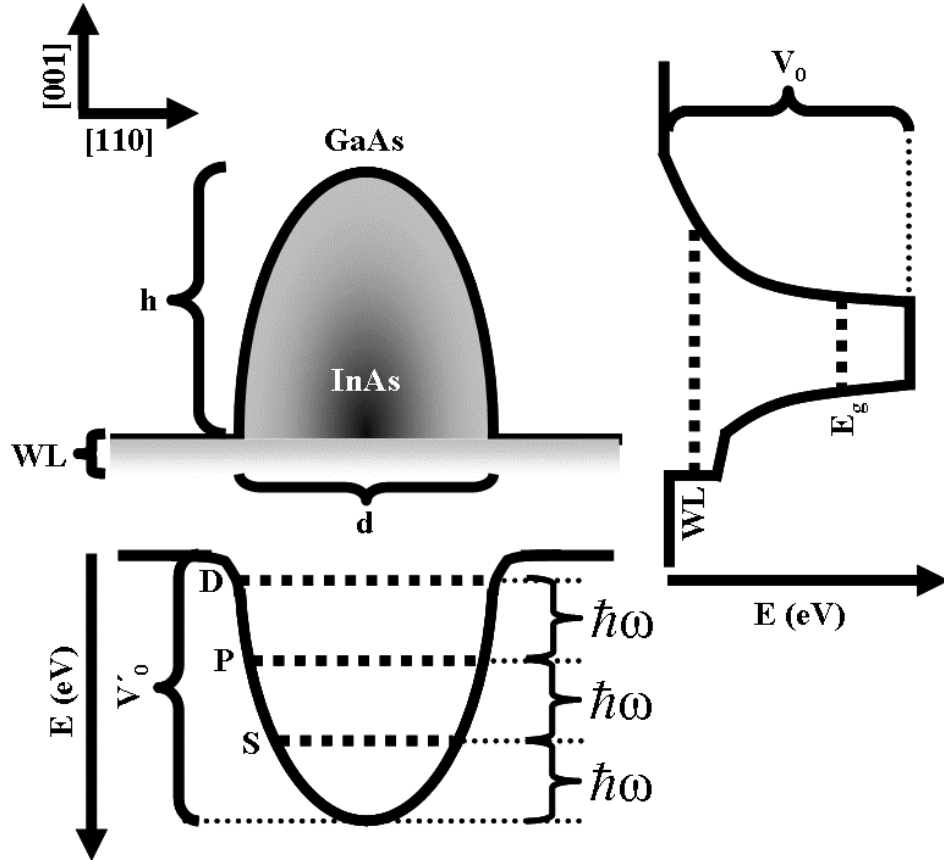


Figura 4.2: Esquema del modelo propuesto para el confinamiento cuántico de puntos y anillos cuánticos para la banda de conducción (o la banda de valencia), basado en un potencial parabólico bidimensional y empleado en este trabajo para discutir las propiedades de las nanoestructuras estudiadas.

para la dirección lateral [110], también se muestra la presencia de la capa de mojado de InAs (WL) sobre la que se asienta el QD. La discusión se realiza para la banda de conducción (BC) si bien es completamente análoga para la banda de valencia (BV). Para el confinamiento vertical encontramos un único nivel de energía E_g que depende de la altura de la nanoestructura h , y de profundidad del potencial de confinamiento del InAs con respecto al GaAs (diferencia de Gap y alineamiento de bandas) V_0 . Los gradientes de composición y de tensión a lo largo de la dirección [001] también influ-

yen sobre el valor de E_g . En general, podemos afirmar que cuanto mayor sea h , mayor será la energía de localización del nivel energético (E_{Loc} , valor de E_g medido con respecto al borde de la banda) y menor el confinamiento cuántico de los portadores confinados en dicho nivel. Para el confinamiento lateral, tenemos un potencial parabólico bidimensional, con varios niveles de energía equiespaciados entre sí por una energía de cuantización $\hbar\omega$ (E_c) con valores típicos entre 30 y 70 meV para la BC y 10-40 meV para la BV . El valor de la energía de cuantización dependerá de el diámetro de la nanoestructuras d , y de la profundidad del potencial de confinamiento del InAs con respecto al GaAs (diferencia de Gap y alineamiento de bandas) V'_o . Los gradientes de composición y de tensión a lo largo de las direcciones $[110]$ y $[1-10]$ también influyen sobre el valor de E_c y podrían afectar al equiespaciado de los niveles energéticos. En general podemos afirmar que a mayor d , menor es el valor de $\hbar\omega$ y menor el confinamiento cuántico. Según esto, los tres primeros niveles poseen energías $\hbar\omega$, $2\hbar\omega$ y $3\hbar\omega$ y tienen una degeneración 2, 4 y 6 teniendo en cuenta el spin y en ausencia de perturbaciones externas que podrían romper la simetría rotacional del sistema. Debido a la dependencia con la masa efectiva de los niveles de energía cabe esperar un mayor número de estados ligados para la BV que para la BC . Para el potencial parabólico bidimensional, las funciones de onda poseen un momento angular bien definido⁵, y sus números cuánticos pueden describirse según la base de estados no simetrizados $|n, m, s_z\rangle$ donde n es el índice del nivel energético, m es el autovalor para la proyección del momento angular L_z , y s_z es la proyección del spin⁶. La energía total de cada nivel energético medida con respecto al borde de la BC (niveles de electrones) o la BV (niveles de huecos) viene descrita por la ecuación (4.1):

$$(4.1) \quad (E_n)_{e(h)} = (E_g)_{e(h)} - \hbar\omega_{e(h)} \cdot (n + 1)$$

siendo $n = 0$ para el estado fundamental y 1, 2, 3... para el resto de estados excitados respectivamente. En una analogía con los orbitales atómicos, está muy extendida en la literatura de nanoestructuras de InAs sobre GaAs el empleo de la notación S , P , D ,

F ...para etiquetar los diferentes estados. Si bien la notación es arbitraria, su empleo está justificado debido a que ciertas propiedades de estos niveles son asimilables a dichos orbitales, por ejemplo, si no existe simetría de rotación, la degeneración de los estados P se rompe³. De este modo, a lo largo de esta tesis se empleará la notación descrita en la tabla 4.1 para referirse a los diferentes niveles de energía de las nanoestructuras estudiadas. Las degeneraciones descritas corresponden a los estados vacíos y sin la acción de perturbaciones externas sobre las na-

Estado	Degeneración	$ n, m, s_z\rangle$
$S_{e(h)}$	2	$ 0, 0, \pm 1/2\rangle$
$P_{e(h)}$	4	$ 1, -1, \pm 1/2\rangle$
		$ 1, 1, \pm 1/2\rangle$
$D_{e(h)}$	6	$ 2, -2, \pm 1/2\rangle$
		$ 2, 0, \pm 1/2\rangle$
		$ 2, 2, \pm 1/2\rangle$
...

Tabla 4.1: Notación empleada para referirse a los diferentes niveles de energía tanto de la banda de conducción como de la banda de valencia, de las nanoestructuras estudiadas en esta tesis.

noestructuras. En general, la acción de un campo externo (como un campo magnético) romperá la degeneración de los niveles. Además, conforme se van capturando portadores de carga en los estados ligados de la BC o la BV, las diferentes interacciones entre los portadores (coulombiana o de intercambio) irá desplazando la posición de los niveles de energía y la degeneración se romperá. El llenado de los diferentes niveles de energía es secuencial, y en términos generales podemos decir que obedece a las reglas impuestas por el *principio de exclusión de Pauli* y de *máxima multiplicidad de Hund*.

Las transiciones ópticas permitidas (absorción o emisión) entre los diferentes niveles de energía (estados ligados) de la BC y la BV son aquellas con $\Delta m = \text{par}$, si bien aquellas con un $\Delta m = 0$ (s_e-s_h , p_e-p_h , d_e-d_h , etc.) son dominantes, por ejemplo, una transición $\Delta m = 2$ ($s-d$) contribuiría con un 5% de intensidad con respecto a las transiciones con $\Delta m = 0$ ⁶. Para las nanoestructuras estudiadas en esta tesis, el espectro de emisión de fotoluminiscencia para potencias de excitación suficientemente altas, refleja la estructura de niveles energéticos del conjunto de nanoestructuras, esto es debido a la presencia de simetrías ocultas en las nanoestructuras cuando están pobladas por un número grande de excitones⁷ y cuyo origen está relacionado con el hecho de que las interacciones de repulsión coulombiana electrón-electrón ($e-e$), hueco-hueco ($h-h$), de atracción coulombiana electrón-hueco ($e-h$) y de intercambio electrón-hueco ($e'-h'$) se compensan entre sí; esta técnica se conoce como llenado de estados (o “*State Filling*” en inglés)⁸. Para una densidad de potencia de excitación (P_{exc}) baja y constante (<1mW para las densidades típicas estudiadas en este trabajo), podemos considerar que tenemos una población de excitones constante confinados en el estado fundamental del conjunto de nanoestructuras sondeado, el espectro de emisión de PL corresponderá con la energía de dicha transición. Conforme vamos aumentando la P_{exc} , debido a la degeneración finita y a la densidad finita de nanoestructuras, la emisión del estado fundamental satura, y empezamos a poblar el primer estado excitado, observando simultáneamente en el espectro de PL la contribución de ambas transiciones. Si continuamos aumentando la P_{exc} se llega a saturar el primer estado excitado y a poblar el siguiente, y así sucesivamente, hasta saturar toda la distribución⁵. En este capítulo los efectos de la interacción entre excitones o entre nanoestructuras no se tendrán en cuenta y por tanto la diferencia de energía de las distintas transiciones del espectro de PL se corresponden con la suma de la energía de cuantización para la BC y la BV. El espectro de PL obtenido puede ajustarse mediante curvas Gaussianas, donde su intensidad dependerá de la densidad y degeneración de cada transición y su anchura será proporcional al ensanchamiento inhomogéneo producido por la distribución inhomogénea de los tamaños de las nanoestructuras. El llenado de estados de la distribución de nanoestructuras se observará claramente en el espectro de PL para densidades de potencia de excitación suficientemente altas, siempre que el ensanchamiento inhomogéneo de cada componente del espectro sea menor que le energía de cuantización entre las transiciones. Los artefactos y limitaciones de la técnica se irán comentando durante la discusión de los resultados obtenidos.

El modelo teórico presentado reproduce tanto cualitativa como cuantitativamente los resultados experimentales presentados hasta la fecha en QDs tanto en au-

sencia de perturbaciones externas^{9,10}, como en presencia de campos magnéticos^{11,12}. El acuerdo cuantitativo es menor para los anillos cuánticos, pues su geometría se aleja de la forma ideal para considerar un potencial parabólico bidimensional, debido a la presencia del agujero central. El acuerdo cualitativo es, sin embargo, suficientemente bueno como para justificar el empleo del modelo^{3,13}. Los resultados de este capítulo se discutirán de forma cualitativa en base al modelo propuesto, volveremos a recurrir a este modelo de una manera más cuantitativa en el capítulo 1, para discutir los resultados obtenidos mediante espectroscopia de capacitancia-voltaje de QDs y QRs.

4.4 Puntos cuánticos de InAs sobre GaAs(001): Control sobre el tamaño, densidad y emisión óptica a través del crecimiento

En esta sección se presentan los resultados concernientes a la fabricación de puntos cuánticos (QDs) de InAs sobre GaAs(001). Tal y como se presentó en la introducción de esta memoria el objetivo de esta sección es obtener conjuntos QDs con una altura mayor de 8 nm con una emisión óptica a temperatura ambiente de aproximadamente 1 eV (~1240 nm) y una distribución homogénea de tamaños (con una dispersión $< \pm 10\%$ sobre el valor medio de la distribución) con una densidad (ρ) entorno a 5×10^9 QDs/cm². Los motivos por los cuales se desea obtener este tipo de QDs se resumen a continuación:

- En primer lugar, obtener una distribución homogénea de QDs es necesario para poder analizar con precisión los espectros de PL y de capacitancia-voltaje (C-V, capítulo 1). La falta de uniformidad de la distribución de tamaños del conjunto de nanoestructuras, produce un ensanchamiento inhomogéneo de las transiciones de PL o CV que dificulta su identificación en los espectros¹⁴. Por el mismo motivo, una distribución homogénea es deseable para la posterior implementación de QDs en determinados tipos de dispositivos optoelectrónicos como diodos Láser o amplificadores ópticos¹⁴ y en dispositivos para la comunicación o la computación cuántica¹⁵.
- Densidades menores de 10^{10} QDs/cm² disminuyen el solapamiento entre nanoestructuras lo cual permite realizar una caracterización precisa de la morfología individual de cada nanoestructura mediante AFM, XTEM o XSTM, o de las propiedades ópticas de nanoestructuras aisladas mediante el empleo de técnicas locales como la microscopía confocal o la microscopía de campo cercano³. Como veremos en las secciones subsiguientes, la obtención de conjuntos de nanoestructuras con estas densidades es un efecto colateral de los parámetros de crecimiento empleados durante el proceso de autoen-

samblado de las nanoestructuras. En aplicaciones recientes de los QDs, como la fabricación de dispositivos emisores/detectores de un solo fotón¹⁶ o el acoplo con modos resonantes de micro y nanocavidades¹⁷, son necesarias densidades menores de 1×10^9 QDs/cm².

- La obtención de conjuntos de nanoestructuras con distribuciones de tamaños muy homogéneas ($<10\%$) es posible al emplear condiciones de crecimiento adecuadas para obtener QDs altos ($h > 8\text{nm}$)¹⁸. Este tipo de puntos tienen un alto contenido de InAs, y su tamaño se encuentra próximo al límite máximo de coherencia de los QDs, justo antes de que se produzcan dislocaciones que dan lugar a islas incoherentes y sin propiedades de confinamiento tridimensional¹⁹. Dependiendo del procedimiento empleado durante su recubrimiento, este tipo de puntos pueden emitir a diferentes longitudes de onda, para el procedimiento empleado en esta tesis, se obtienen longitudes de onda de emisión próximas a 1250 nm a temperatura ambiente. Las propiedades de este tipo de conjuntos de QDs hacen de ellos el punto de partida óptimo para obtener conjuntos de nanoestructuras con diferentes morfologías y emisión óptica, empleando para ello técnicas de recubrimiento posteriores al proceso de autoensamblado, como pueden ser el recubrimiento parcial con capas de GaAs que produce un corrimiento de la emisión óptica hacia el azul; empleado en esta tesis y que se describirá en la sección 4.5; o el recubrimiento mediante capas de InGaAs²⁰ o GaSb²¹ que produce un corrimiento hacia el rojo.

Todos los QDs presentados durante esta tesis se han fabricado siguiendo el

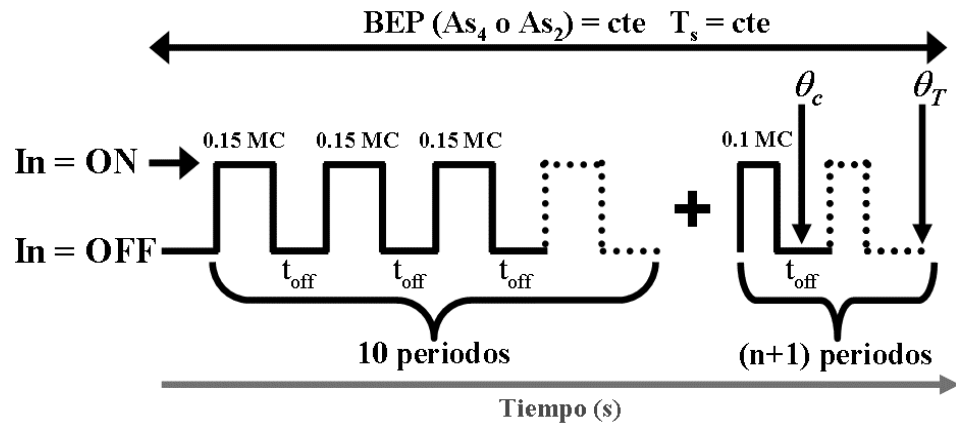


Figura 4.3: Esquema del procedimiento de crecimiento empleado en esta tesis para la fabricación de puntos cuánticos autoensamblados y que consiste en abrir y cerrar de manera secuencial la célula de In hasta depositar el espesor nominal de InAs necesario para que se formen los puntos cuánticos (θ_c), o hasta alcanzar el espesor total deseado (θ_T).

procedimiento de crecimiento que se esquematiza en la figura 3.1, salvo que se indique lo contrario. El procedimiento consiste en fijar la T_s y $BEP(As_4 \text{ o } As_2)$ deseadas y abrir y cerrar de manera secuencial la célula de In en pulsos de duración constante (t_{ON}) y con un tiempo de espera entre pulsos de dos segundos (t_{OFF}), salvo que se indique lo contrario. Los QDs se fabrican siguiendo una secuencia de diez periodos, en la que t_{ON} se adecua en función de la $V_c(InAs)$ para que el espesor nominal de InAs depositado (θ) sea de 0.15 MC, más una serie de pulsos adicionales de 0.1 MC. La formación de los QDs se monitoriza mediante la transición 2D \rightarrow 3D observada en el patrón de difracción RHEED cuando este cambia de barras bien definidas, correspondientes a la reconstrucción superficial, a un patrón de puntos y líneas oblicuas que los cruzan, correspondiente a la formación de núcleos tridimensionales con superficies cristalinas facetadas²². Esta transición tiene lugar para un espesor nominal depositado de 1.6 MC de InAs (10x0.15 MC+1x0.1 MC de InAs) denominado recubrimiento crítico (θ_c). En los casos en que resulta conveniente, como por ejemplo, para uniformizar la distribución de tamaños de los QDs, se siguen depositando pulsos de 0.1 MC de InAs hasta alcanzar el espesor nominal total de InAs deseado (θ_T). Una vez depositado θ_T , se realiza un parada en el crecimiento (t_{rec}) durante la cual se produce un recocido de los QDs (en las mismas condiciones de crecimiento en las que tuvo lugar el proceso de autoensamblado) con el fin de uniformizar y aumentar el tamaño de los mismos. Salvo que se indique lo contrario, en esta tesis se ha empleado siempre un t_{rec} de un minuto.

En la figura 4.4 se muestra la evolución del patrón de difracción RHEED a lo largo de la dirección [1-10] durante el proceso de formación de QDs. En este caso particular se empleó una $T_s=530^\circ\text{C}$ y una $BEP(As_2)=2\times 10^{-6}$ torr, que se corresponden con las condiciones de crecimiento empleadas para la fabricación de los QDs de la sección 0. En la figura 4.4 (a) se muestra el patrón de difracción de la superficie del GaAs(001) justo en el instante previo a comenzar la deposición de InAs, y que corresponde a una superficie plana con una reconstrucción “incipiente (2x4)” (ver sección 2.6.1). Una vez depositadas 1.2 MC de InAs (8 pulsos de 0.15 MC) se observa como el patrón de difracción comienza a estar formado por puntos y barras paralelas (figura

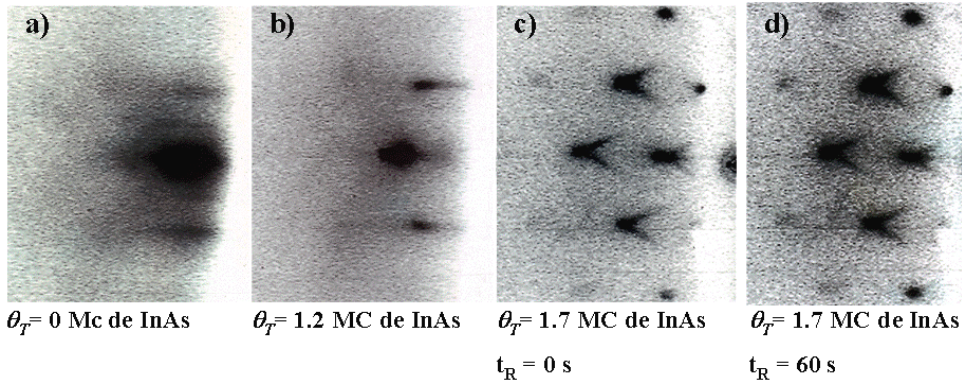


Figura 4.4: Evolución del patrón de difracción RHEED a lo largo de la dirección [1-10] durante el proceso de formación y recocido de puntos cuánticos de InAs sobre GaAs(001) para una $T_s=530^\circ\text{C}$ y una $BEP(As_2)=2\times 10^{-6}$ torr.

4.4 (b)). La aparición de estos puntos en el patrón de difracción está asociada con la formación en la superficie de islas bidimensionales de InAs que actúan como núcleos precursores para la formación de QDs²². Hablaremos de ellos más adelante en esta misma sección. Una vez alcanzado el θ_c , (figura 4.4 (c)) se observa claramente la formación de puntos surcados por líneas oblicuas, y que corresponden a la formación de QDs en la superficie con facetas cristalinas a lo largo de la dirección [1-10]; el ángulo entre las líneas está relacionado con la orientación de las facetas con respecto a la superficie del sustrato y con el volumen total de los QDs; en general, a mayor ángulo entre la líneas del patrón de RHEED, mayor tamaño de los puntos^{23,24}. Una vez transcurrido $t_{rec} = 60$ s (figura 4.4 (d)), puede observarse claramente un gran aumento del espesor de los puntos del patrón de RHEED y un ligero aumento del ángulo entre la líneas oblicuas del patrón. Estos cambios en el patrón de RHEED evidencian un aumento del volumen de los QDs durante el proceso de recocido ya que durante este intervalo, los QDs actúan como sumideros del InAs presente en la superficie y que todavía no se ha incorporado a los QDs. Esto demuestra la necesidad de realizar una parada después de que se haya completado el proceso de autoensamblado para homogeneizar la distribución de tamaños de los QDs. Para todos los QDs fabricados en esta tesis se ha empleado un tiempo de $t_{rec} = 60$ s puesto que transcurrido este tiempo no se aprecian cambios en el patrón de difracción RHEED, y podemos por tanto considerar un minuto como el tiempo de recocido óptimo para todo el rango de condiciones de crecimiento empleadas en este trabajo, en concordancia con los resultados encontrados en la literatura²⁵. El patrón de difracción RHEED observado durante el crecimiento de QDs en este trabajo, sólo presenta puntos con rayas oblicuas a lo largo de la dirección [1-10], este tipo de patrón RHEED está asociado con la formación de QDs con base circular (elíptica) ligeramente alargada a lo largo de esa misma dirección y con forma de bóveda semiesférica²⁶; esta es la primera evidencia que encontraremos en esta memoria de que en base a la aproximación del hamiltoniano efectivo, la consideración de un potencial armónico bidimensional es una buena aproximación para describir el confinamiento de este tipo de puntos.

El proceso de autoensamblado de los QDs está mediado por la formación de islas quasi-bidimensionales precursoras que se forman durante la deposición sobre la superficie de la primera monocapa de InAs²⁷. Estos estados precursores tienen una altura típica de 2-4 MC y un diámetro de unos 20 nm (relación de aspecto 1:20 nm). Las islas precursoras actúan como centros preferentes para la nucleación de In, que al irse incorporando sobre ellas las hace crecer hasta convertirlas en islas tridimensionales (QDs). De una manera muy simplificada podemos entender las propiedades finales del conjunto de QDs, densidad, tamaño y uniformidad; como un proceso de competición entre la formación de nuevas islas 2D o la nucleación y crecimiento de InAs sobre las islas 2D o 3D (QDs) ya formadas. Ambos mecanismos están gobernados principalmente por el coeficiente de difusión del In²⁸ y por los mecanismos de relajación de la tensión de InAs sobre GaAs(001)²⁹, y por tanto, dependiendo de los parámetros de crecimiento empleados durante el proceso de autoensamblado de los QDs, se favorecerá uno u otro caso. A modo de ejemplo, en la figura 4.5 se muestra la topología de la superficie de una muestra de QDs donde debido a los parámetros de crecimiento

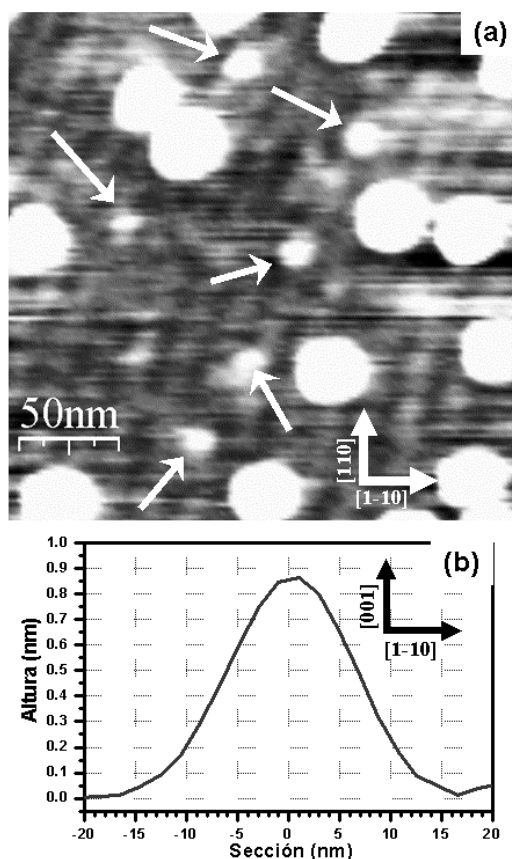


Figura 4.5:(a) Imagen de AFM de 250x250 nm² donde se señala mediante flechas la presencia de “islas precursoras” en la superficie una vez finalizado el proceso de autoensamblado de puntos cuánticos de InAs sobre GaAs(001). La escala de colores (z) se ha saturado para que se puedan apreciar con detalle las islas de menor altura. (b) Perfil característico de las “islas precursoras” a lo largo de la dirección [110].

grandes actúan como sumideros de In y crecen hasta alcanzar un tamaño máximo y límite antes de que lleguen a producirse dislocaciones¹⁹. En segundo lugar, los escalones entre las terrazas presentes en la superficie sobre la que tiene lugar el proceso autoensamblado de los QDs actúan como lugares de nucleación preferente de las “islas precursoras” y por tanto, de los QDs³⁰. Debido a que los escalones entre las terrazas corren paralelos a la dirección [1-10] (ver sección 2.5, página 34) los QDs tienden a formar hileras a lo largo de esta dirección. Este fenómeno se ilustra en la figura 4.6, donde se muestra la topología de una superficie con QDs que forman hileras a lo largo de la dirección [1-10], dirección a lo largo de la cual corren paralelos los escalones de

empleados (alta $BEP(As_4)$ y baja T_s), una vez finalizada la deposición de InAs y el posterior recocido (proceso de autoensamblado), aun quedan “islas precursoras” en la superficie que no han evolucionado a QDs; señaladas mediante flechas blancas en la figura 4.5 (a). En la figura 4.5 (b) se muestra el perfil característico de estas islas a lo largo de la dirección [110].

Los mecanismos de relajación de la tensión del sistema InAs/GaAs (001) también son importantes en la comprensión del proceso de formación de QDs y de las propiedades del conjunto final¹⁴. En general podemos afirmar que la incorporación de In será preferencial en los sitios en los que la relajación de la tensión sea máxima, o en aquellos lugares con un parámetro de red próximo al del InAs. Estos lugares son, principalmente, las islas de mayor tamaño y los bordes (escalones) entre las terrazas de diferente altura presentes en la superficie. En el primer caso, las islas (2D o QDs) de mayor tamaño ya han relajado parte de la tensión inherente al sistema InAs/GaAs(001) con lo que se favorece la incorporación de In en ellas, este es un mecanismo que se realimenta por el cual los QDs más

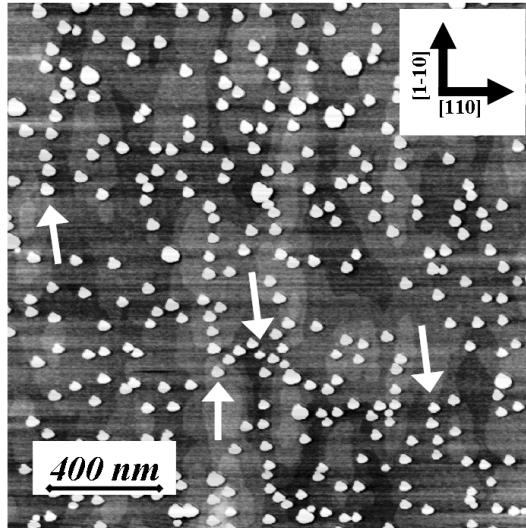


Figura 4.6: Imagen de AFM de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de puntos cuánticos autoensamblados de InAs sobre GaAs donde se ilustra la preferencia de los puntos a nuclear en los escalones que se forman entre las terrazas de distinta altura, formando hileras a lo largo de la dirección $[1-10]$.

las terrazas de mayor tamaño y que también pueden apreciarse en la imagen. La planicidad de la superficie es un parámetro crítico a la hora de controlar la densidad del conjunto final de QDs, una superficie con una alta densidad de escalones (terrazas) siempre producirá, en igualdad de condiciones, conjuntos de QDs con una mayor densidad que una superficie con una densidad de terrazas menor. A este respecto, la deposición de una SPL de AlAs/GaAs previa a la fabricación de QDs, empleada en esta tesis (sección 4.2), produce superficies de GaAs(001) con una densidad de terrazas baja y favorece, por tanto, la obtención de conjuntos de QDs con ρ bajas cuando se emplean los parámetros de crecimiento adecuados durante el proceso de autoensamblado de los QDs^{30,31}.

A continuación se describen resumidamente los resultados obtenidos del estudio sobre la influencia de los parámetros de crecimiento: temperatura del sustrato (T_s), presión equivalente de Arsénico ($BEP(\text{As}_4 \text{ o } \text{As}_2)$), velocidad de crecimiento de InAs ($V_c(\text{InAs})$) y espesor nominal total de InAs (θ_I); sobre las propiedades finales del conjunto de QDs obtenido tras el proceso de autoensamblado (deposición de InAs más recocido): tamaño(h:d), densidad (ρ) y emisión óptica (PL). El objetivo de este estudio es encontrar los parámetros de crecimiento adecuados para obtener conjuntos de QDs con las propiedades deseadas, descritas al comienzo de esta sección. Si bien la variación de un solo parámetro de crecimiento tiene repercusiones sobre todas las propiedades del conjunto de QDs, cada parámetro influye en mayor medida en algunas propiedades frente a otras. Por este motivo el estudio se ha realizado fijando todos los parámetros de crecimiento menos uno, que se ha variado dentro del rango de interés.

4.4.1 Influencia de la temperatura del sustrato durante el autoensamblado de QDs y posterior recubrimiento con GaAs

Para el estudio de la influencia de la T_s sobre las propiedades de los QDs se fabricaron tres muestras de QDs depositando $\theta_I(\text{InAs})=2\text{MC}$, bajo una $BEP(\text{As}_4)=3 \times 10^{-6}$ torr, y $T_s=480, 500$ y 520°C . Los resultados de la emisión óptica a 15 K de estas muestras se presentan en la figura 4.7, se aprecia un claro corrimiento hacia el rojo de la emisión óptica ($\Delta E = 130 \text{ meV}$), desde 1.20 eV para $T_s=480^\circ\text{C}$

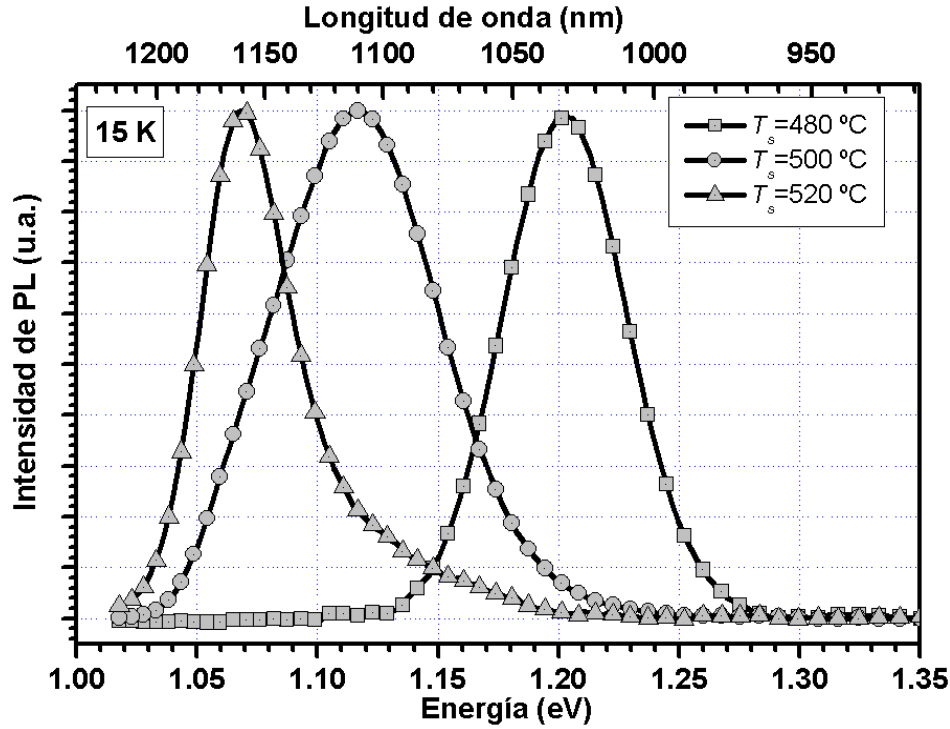


Figura 4.7: Espectros de fotoluminiscencia medidos a 15K y una $P_{exc} = 10$ mW, de tres muestras de puntos cuánticos de InAs sobre GaAs (001) fabricados empleando un $\theta_l(\text{InAs}) = 2MC$, una $BEP(\text{As}_4) = 3 \times 10^{-6}$ torr y variando la temperatura del sustrato (T_s).

hasta 1.07 meV para $T_s = 520$ °C. Este comportamiento está asociado con un aumento del tamaño de los QDs conforme se va aumentando la temperatura según el modelo propuesto en la sección 4.3. Se observa también una anchura de línea máxima para la muestra con $T_s = 500$ °C que evidencia una distribución de tamaños simétrica con respecto a un valor promedio, pero poco uniforme para el conjunto de QDs en esta muestra. La anchura de línea (anchura del espectro a media altura, o *FWHM* del inglés “*Full Width at Half Maximum*”) que depende de la homogeneidad de la distribución de tamaños del conjunto de QDs, es mínima para la muestra $T_s = 520$ °C y por tanto, podemos asociar el aumento de la temperatura del sustrato con un aumento de la uniformidad de tamaños de la distribución de QDs. El espectro de PL de esta muestra es ligeramente asimétrico y se observa la presencia de una cola para la zona de altas energías (entre 1.10 y 1.25 eV) que demuestra la presencia de QDs de tamaño mediano y pequeño con respecto al tamaño de los QDs promedio de la distribución (con una emisión centrada en 1.07 eV y una anchura de línea de ~50 meV). Estas hipótesis se confirman en el estudio de la topografía de los QDs en la superficie de las muestras, depositados en idénticas condiciones que los QDs embebidos en la matrices de GaAs (ver sección 4.2) y que se muestran en la figura 4.8 para las muestras $T_s = 500$ °C y $T_s = 520$ °C. Para los QDs fabricados empleando una $T_s = 500$ °C (figura 4.8 (a)) se ob-

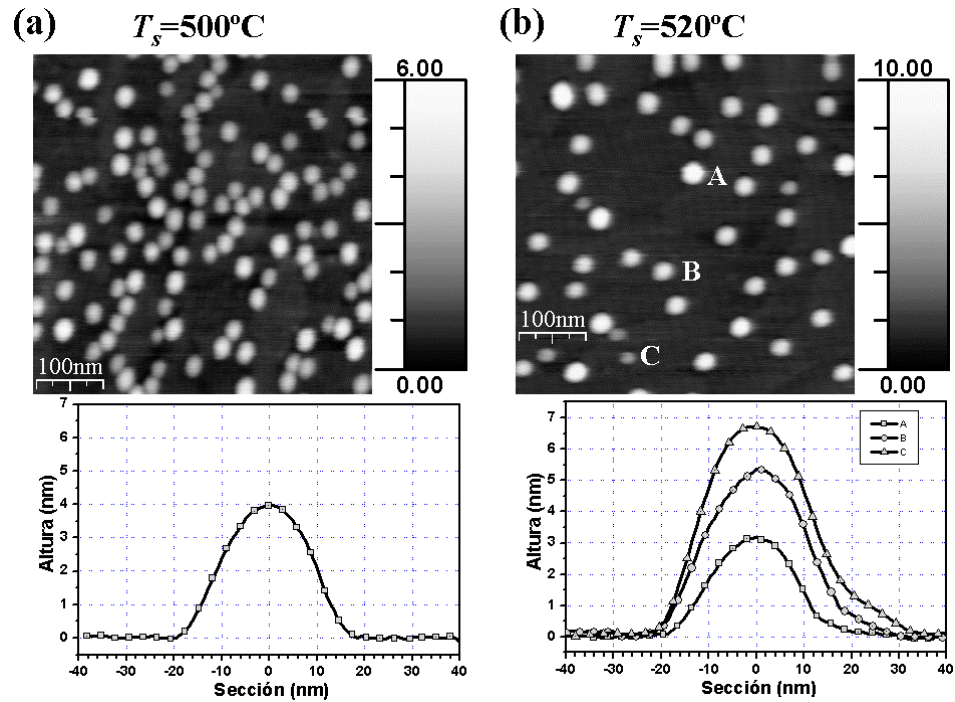


Figura 4.8: Imágenes de AFM de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ de la topografía de puntos cuánticos InAs sobre GaAs(001) de dos muestras con puntos cuánticos fabricados empleando un $\theta_f(\text{InAs})=2MC$, una $BEP(\text{As}_4)=3 \times 10^{-6}$ torr y diferentes temperaturas del sustrato (T_s): **(a)** $T_s=500^\circ \text{C}$, en la parte inferior izquierda se muestra el perfil de un punto cuántico representativo del tamaño promedio de la distribución. **(b)** $T_s=520^\circ \text{C}$, en la parte inferior se muestran los perfiles de tres tipos de puntos de la distribución: A) perfil de un punto cuántico representativo del tamaño promedio de la distribución, B) perfil característico de un punto de tamaño mediano con respecto a los puntos tipo A), y C) perfil característico de un punto pequeño con respecto a los puntos tipo A).

se observa una distribución normal (Gaussiana) de tamaños centrada en QDs con una altura promedio de 4 nm y un diámetro de 35 nm (relación de aspecto 1:9 cuando se mide con AFM en donde la resolución lateral está limitada por la convolución con la forma de la punta, que es grande) cuyo perfil se muestra en la parte inferior izquierda la figura. Para la muestra $T_s=520^\circ \text{C}$ se pueden observar dos distribuciones normales de tamaños que se solapan entre sí, una centrada en QDs con $h=7 \text{ nm}$ y $d=45 \text{ nm}$ (1:6) (etiquetados como perfil A) en la gráfica de la parte inferior derecha de la figura) y otra centrada en QDs con $h=3$ y $d=30 \text{ nm}$ (1:3) (perfil C)), entre medias de ambas distribuciones aparecen QDs con $h=5 \text{ nm}$ y $d=40 \text{ nm}$ (1:8) (perfil B)). Entre las dos muestras, se aprecia una diferencia en la ρ de aproximadamente un factor cuatro, esta diferencia está asociada al aumento de tamaño de los QDs. Debido a que el espesor nominal total de InAs depositado es el mismo para ambas muestras, el volumen total de InAs incorporado a la superficie (volumen promedio de un QD por la densidad promedio) debe ser el mismo en ambas si asumimos que no se pierde InAs por efecto de la temperatu-

ra, y por tanto el aumento de tamaño (volumen) de los QDs en la muestra $T_s=520^\circ\text{C}$ conlleva una disminución de la densidad.

Según los resultados obtenidos, podemos concluir que el aumento de la T_s favorece la formación de conjuntos de QDs grandes y con una distribución de tamaños uniforme. Este comportamiento está relacionado con la dependencia del coeficiente de difusión de In con la T_s . Cuanto mayor es la temperatura del sustrato, mayor es la longitud de difusión del In sobre la superficie del GaAs(001)²⁸, lo cual favorece el crecimiento de islas (2D o QDs) ya formadas frente a la nucleación de nuevas “islas precursoras”¹. El control sobre el tamaño de los QDs a través de la T_s empleada durante el proceso de autoensamblado, permite cierto control sobre la energía de emisión del estado fundamental y la energía de cuantización entre niveles excitados de los QDs²⁵.

El aumento de la temperatura del sustrato para obtener conjuntos de QDs de gran tamaño, baja densidad y baja energía de emisión óptica tiene ciertas limitaciones. En primer lugar, si se aumenta T_s por encima de la temperatura de evaporación de In sobre GaAs(001) que es de 540°C para las condiciones crecimiento empleadas en este trabajo, se puede llegar a inhibir la formación de QDs o perder InAs de los QDs durante el proceso de recocido, con lo que disminuiría el tamaño de los QDs y se perderían los beneficios de haber aumentado la temperatura del sustrato durante el proceso de autoensamblado. En segundo lugar, el aumento de la T_s implica, inevitablemente, un aumento de los procesos de interdifusión In-Ga y de segregación de In, tanto durante el proceso de autoensamblado de los QDs³², como durante su posterior recubrimiento con capas de GaAs^{33, 14, 19}. Estos efectos quedan en evidencia al comparar los espectros de emisión de los QDs de las muestras $T_s=500^\circ\text{C}$ y $T_s=520^\circ\text{C}$ con las respectivas imágenes de AFM. Se aprecia claramente un solapamiento grande de los espectros de emisión pero sin embargo, el solape entre las distribuciones de tamaños de una y otra muestra es realmente pequeño. Esto implica que los QDs de la muestra $T_s=500^\circ\text{C}$ a pesar de ser más pequeños tienen un contenido de InAs mayor que los QDs de la muestra $T_s=520^\circ\text{C}$ que son de mayor tamaño pero tienen cierta composición de Ga, y por tanto, ambas distribuciones de puntos aun teniendo tamaños diferentes tienen energías de emisión óptica similares debido a que tienen perfiles de composición y tensión elástica diferentes que tendencia compensar las diferencias de tamaño. Los efectos de segregación e interdifusión de In son cruciales para la comprensión de algunos de los resultados que se presentarán en las secciones subsiguientes (sobre todo en la sección 4.5), por lo que se comentan a continuación con cierto detalle.

Los fenómenos de segregación e interdifusión de In son bien conocidos en la fabricación de pozos cuánticos de InAs³⁴ donde tienden a producir gradientes de composición a lo largo de la dirección de crecimiento no deseados; y están bien documentados en la literatura. La segregación e interdifusión de In en GaAs(001) tiene un doble origen, por una parte atiende a mecanismos cinéticos y termodinámicos; y por otro, a mecanismos dinámicos originados por la acumulación de energía elástica en el sistema InAs/GaAs (diferencia de parámetro de red del 7.2%). En general podemos afirmar que durante los procesos de recubrimiento de InAs con GaAs, cuanto mayor es la temperatura del sustrato, mayor es la interdifusión de In-Ga y la longitud de segre-

gación del In. Por otra parte, cuando mayor sea la energía elástica acumulada en una zona (mayor presencia de InAs con un parámetro de red próximo al del InAs en volumen) mayor será la segregación de In en esa región durante los procesos de recubrimiento con GaAs³⁵. Estos efectos tienen consecuencias drásticas sobre la morfología y composición de los QDs tanto durante el proceso de autoensamblado como cuando estos son recubiertos con GaAs³⁶. Durante el proceso de autoensamblado, para temperaturas superiores a 420°C existen evidencias experimentales de que parte de Ga del sustrato se interdifunde hacia la base de los QDs aumentando el volumen de estos y favoreciendo la aparición de gradientes de composición a lo largo de la dirección [001] con InGaAs en la base de los QDs hasta InAs en el ápice^{33,32}. Durante el proceso de recubrimiento total de los QDs con GaAs, existen evidencias experimentales de la segregación de In desde el QD hacia la matriz de GaAs, con lo que los QDs quedan parcialmente disueltos y disminuye su tamaño (volumen), principalmente en la zona del ápice del QD donde la energía elástica acumulada es mayor. Estos efectos propician la formación de una aleación de InGaAs que rodea al QD, con un gradiente de composición desde el centro del QD hacia la matriz de GaAs y mayor para la dirección de crecimiento. La formación de esta aleación de InGaAs alrededor de los QDs disminuye la altura efectiva de la barrera con lo que la energía de localización para el nivel fundamental de la *BC* o la *BV* se ve reducida. Estos efectos son mayores cuanto mayor es el tamaño de los QDs puesto que los QDs más grandes tienen mayor cantidad de InAs y han relajado toda la tensión elástica, y por tanto el recubrimiento total mediante GaAs de los QDs produce efectos de ecualización en el volumen de los QDs recubiertos y en su energía de confinamiento y emisión óptica.^{37,38,39} Existen evidencias experimentales de que los fenómenos de “disolución” de los QDs durante el proceso de recubrimiento total con GaAs pueden atenuarse empleando velocidades de crecimiento de GaAs altas ($V_c(\text{GaAs}) > 2 \text{ MC/s}$) y temperaturas de sustrato bajas ($\sim 480^\circ\text{C}$) durante el proceso de recubrimiento total con GaAs, con lo que pueden llegar a alcanzarse longitudes de onda para la emisión de PL del estado fundamental de 1.55 μm a temperatura ambiente⁴⁰, si bien emplear estos parámetros de crecimiento disminuye la calidad óptica de la barrera de GaAs¹.

Los efectos de segregación de In e interdifusión de In-Ga también son importantes para las propiedades de la capa de mojado y para la explicación de los procesos que originan la formación de los QDs. Diversas evidencias experimentales y cálculos teóricos de las propiedades termodinámicas, revelan que durante la deposición de In(InAs) sobre GaAs(001) de espesores menores de 1.5 MC, la mitad del material nominal depositado no se incorpora pseudomórficamente al sustrato y no contribuye a la acumulación de energía elástica (tensión total acumulada)⁴¹. Este material (In o InAs) queda “flotando” sobre la superficie, en lo que se ha llamado fase líquida de InAs, la aparición de estas fases está relacionada con una minimización de la energía libre de Gibbs para In o InAs líquido frente a fases de InAs o InGaAs deformado tetragonalmente por tensión biaxial⁴². Durante el proceso de recubrimiento de la capa de mojado (*WL*) el In(InAs) que se encuentra flotando sobre la superficie se incorpora paulatinamente a la matriz de GaAs, formando un pozo de InGaAs con un gradiente de composición, donde la concentración de In disminuya desde el sustrato hacia la

superficie (dirección y sentido del crecimiento [001]). Es por tanto erróneo considerar la *WL* como un pozo de InAs de espesor uniforme (~1MC), y se debe considerar más bien como un pozo de InGaAs de espesor y composición variables que interconecta entre sí a todos los QDs⁴³.

En la sección 4.5 volveremos a recurrir a estos conceptos para interpretar y modelar la formación de diversas morfologías tras el recubrimiento parcial de QDs con capas de GaAs.

4.4.2 Influencia del flujo y tipo de Arsénico

Los efectos de la presión y tipo de arsénico durante el proceso de autoensamblado de puntos cuánticos de InAs sobre GaAs(001) han sido estudiados por muchos autores y están bien documentados en la literatura⁵. Los resultados que se muestran en esta sección concuerdan con los resultados obtenidos por estos autores.

En general y de manera muy simplificada podemos afirmar que el empleo de presiones de arsénico altas ($>BEP(As_4)=5 \times 10^{-6}$ torr) favorece la nucleación de islas bidimensionales precursoras nuevas frente al crecimiento de las islas ya formadas, situación que se va invirtiendo conforme vamos reduciendo la presión de Arsénico. Una vez más, la explicación de estos hechos pasa por la dependencia del coeficiente de difusión y cinética de incorporación de In con los parámetros de crecimiento empleados; cuanto mayor es la presión de arsénico empleada, menor es la longitud de difusión del In sobre la superficie y mayor la cinética de incorporación. Al igual que ocurre al aumentar la temperatura del sustrato durante el proceso de autoensamblado de los QDs, la disminución de la presión de Arsénico, favorece la formación de QDs con un mayor volumen y uniformidad^{1,44}. En este trabajo se ha encontrado que el empleo de As_2 favorece la formación de conjuntos de QDs más uniformes y de mayor tamaño que cuando se emplean presiones equivalentes de As_4 . Algunos autores han encontrado resultados similares^{45,46}. Si bien el empleo de As_2 reduce drásticamente el coeficiente de difusión de In sobre la superficie de GaAs, incrementa de manera muy significativa la cinética de incorporación de In(InAs), en base a esto, podemos afirmar que empleando As_2 durante el proceso de autoensamblado produce una transición rápida de las islas precursoras a puntos cuánticos y ya que la cinética de incorporación y el crecimiento de las islas (2D o 3D) se ven incrementados se obtienen conjuntos de QDs más grandes y uniformes. Los resultados obtenidos se describen a continuación.

Para el estudio de la influencia de la presión equivalente y tipo de Arsénico se presentan los resultados de cuatro muestras en las que los QDs se formaron depositando $\theta_I(InAs)=2MC$, con una $T_s=530$ °C y una $BEP(As_4)=1.1 \times 10^{-5}$, 5.5×10^{-6} torr 2×10^{-6} torr y $BEP(As_2)=1.5 \times 10^{-6}$ torr. Los resultados del estudio mediante AFM para estas muestras se presentan en la figura 4.9, donde debajo de cada imagen se muestran los perfiles de los QDs más representativos de cada distribución, etiquetados con letras mayúsculas. Para la muestra $BEP(As_4)=1.1 \times 10^{-5}$ (figura 4.9 (a)) se observa una distribución de tamaños muy poco uniforme con una densidad de $\rho=4 \times 10^{10}$ QD/cm². Una vez finalizado el proceso de autoensamblado se observa una densidad alta (8×10^9 islas/cm², perfil C)) de islas precursoras que no han evolucionado a QDs. La distribución de QDs está centrada en QDs con $h=4$ nm y $d=40$ nm (relación de aspecto 1:10).

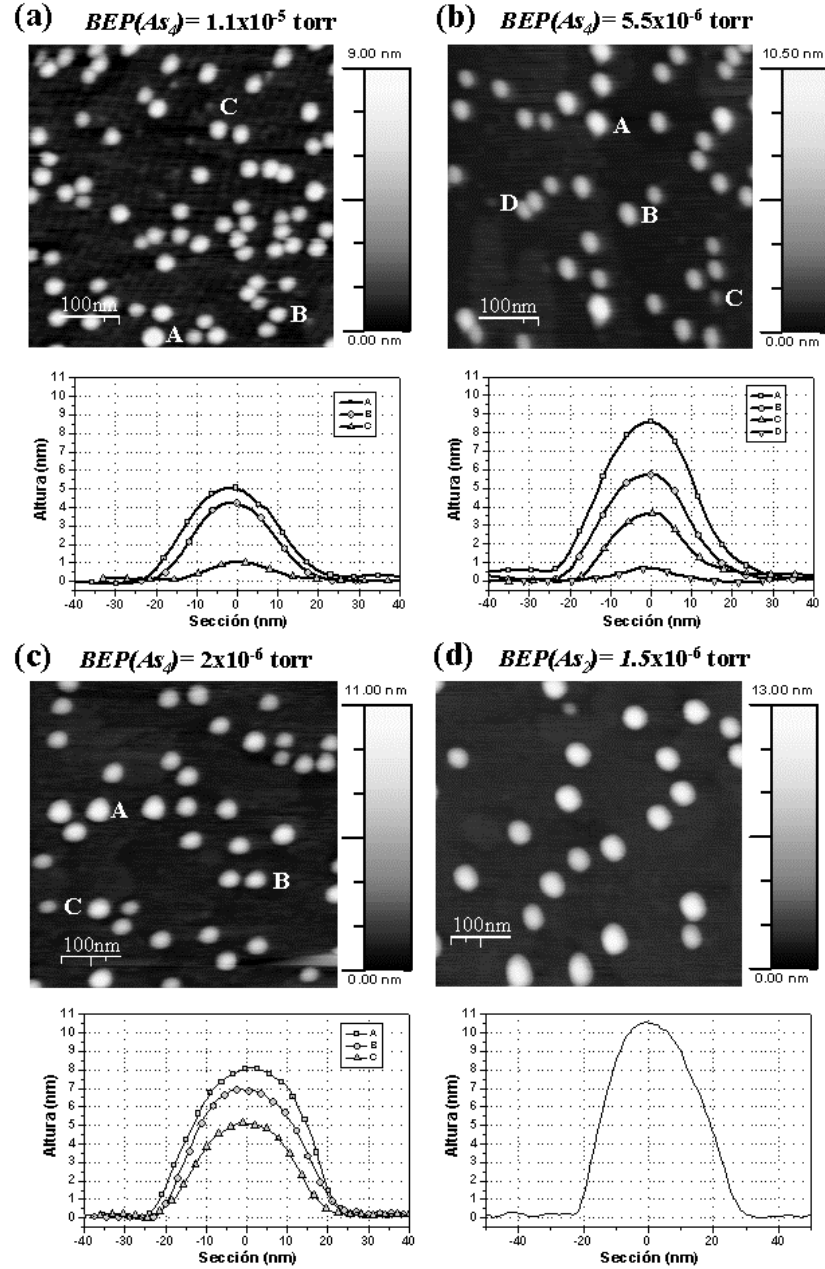


Figura 4.9: Imágenes de AFM de 500x500 nm² de la topografía de QDs InAs sobre GaAs(001) de cuatro muestras con puntos cuánticos fabricados empleando un $\theta_f(\text{InAs})=2MC$, una $T_s=530^\circ\text{C}$ y diferentes $BEP(\text{As}_4 \text{ o } \text{As}_2)$. En la parte inferior de cada imagen se muestran los perfiles de los QDs más re-resentativos de cada distribución. Las presiones equivalente de Arsénico empleadas son: (a) $BEP(\text{As}_4)=1.1 \times 10^{-5}$ torr, (b) $BEP(\text{As}_4)=5 \times 10^{-6}$ torr, (c) $BEP(\text{As}_4)=2 \times 10^{-6}$ torr y (d) $BEP(\text{As}_2)=1.5 \times 10^{-5}$ torr.

Si disminuimos la presión de Arsénico hasta $BEP(As_4) = 5.5 \times 10^{-6}$ torr (figura 4.9 (b)), la densidad de QDs disminuye en un factor 3, aunque todavía se observan islas precursoras (2.5×10^{-9} islas/cm², perfil C)). La distribución está centrada en QDs de mayor tamaño, con $h = 6$ nm y $d = 40$ nm (1:8) aunque la distribución de tamaños no es uniforme todavía (perfiles A) y C)). Si continuamos disminuyendo la presión hasta $BEP(As_4) = 2 \times 10^{-6}$ torr (figura 4.9 (c)) conseguimos eliminar por completo la presencia de islas precursoras en la superficie. No se aprecian cambios aparentes en la densidad de la distribución, pero si en la uniformidad de los tamaños que son ahora mucho más uniformes lo cual evidencia un reparto más homogéneo de InAs entre los QDs. La distribución está centrada en QDs con un tamaño promedio de $h = 7$ nm y $d = 50$ nm (1:8) y una desviación estándar de $\pm 20\%$. Si variamos ahora la temperatura del cracker de Arsénico hasta obtener un flujo molecular de As_2 , obtenemos una $BEP(As_2) = 1.5 \times 10^{-6}$ torr (figura 4.9 (d)), se obtienen QDs con una distribución de tamaños muy uniforme ($< \pm 15\%$) con $\rho = 8 \times 10^9$ QDs/cm², sin presencia de islas precursoras en la superficie, y con una distribución de QDs centrada en $h = 10$ nm y $d = 55$ nm, con una relación de aspecto entre 1:5 y 1:6.

Los resultados obtenidos mediante AFM se confirman al estudiar la emisión de PL de los QDs embebidos en GaAs. Los espectros de PL para las muestras $BEP(As_2) = 1.5 \times 10^{-6}$ torr y $BEP(As_4) = 5.5 \times 10^{-6}$ torr. Para la muestra $BEP(As_4) =$

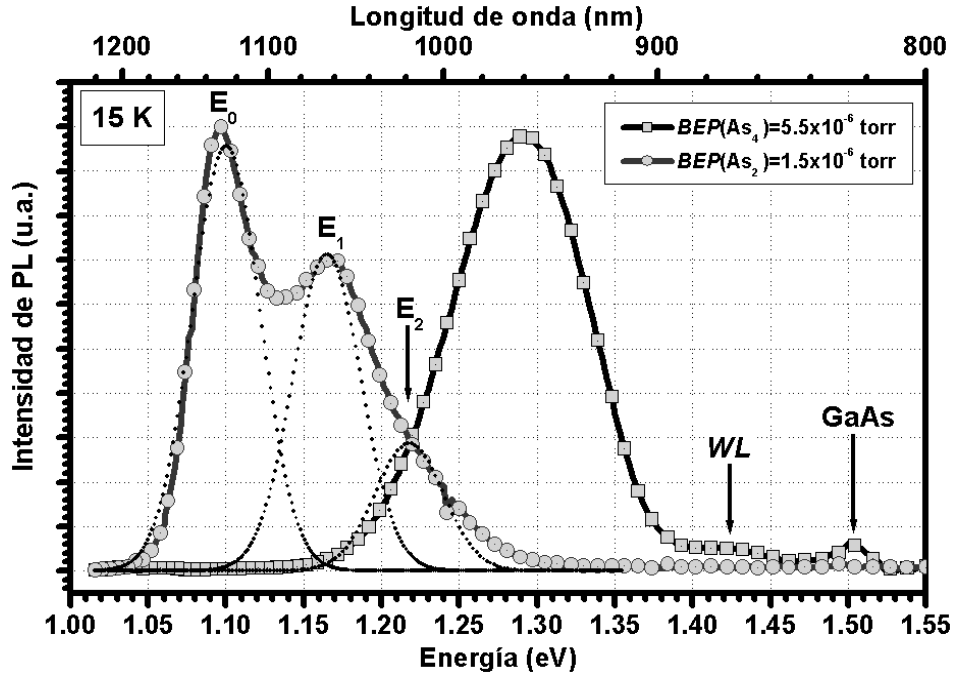


Figura 4.10: Espectro de fotoluminiscencia medido a 15K y una $P_{exc} = 10$ mW, de dos muestras de QDs de InAs sobre GaAs(001) fabricados empleando un temperatura de sustrato de 520°C, un espesor de InAs depositado de 2MC con una $V_c(InAs) = 0.05$ MC y diferentes flujos de As_4 y As_2 .

5.5×10^{-6} torr, la emisión de PL atribuida al estado fundamental está centrada entorno a 1.3 eV, pero la distribución de tamaños tan poco uniforme de los QDs produce un ensanchamiento inhomogéneo de la emisión óptica (banda de PL) de ~ 100 meV. Los efectos de disminuir el flujo de arsénico y emplear As_2 durante el proceso de autoensamblado de los QDs se ponen de manifiesto al observar el espectro de PL correspondiente a la muestra $\text{BEP}(\text{As}_2) = 1.5 \times 10^{-6}$ torr. El aumento de tamaño de los QDs produce un desplazamiento hacia el rojo con respecto al espectro de la muestra anterior de 200 meV con una emisión de PL para el estado fundamental (E_0) de 1.1 eV. La gran uniformidad de la distribución de tamaños produce un ensanchamiento inhomogéneo de la emisión de este estado de tan solo 45 meV. La uniformidad de la distribución de tamaños, asociada a la baja densidad del conjunto de QDs, permite observar efectos de “llenado de estados” (sección 4.3) para la densidad de potencia de excitación empleada (10 mW) asociados con la emisión de PL del estado fundamental y de los dos primeros estados excitados. El mejor ajuste de la banda de PL se obtiene mediante tres curvas Gaussianas con idéntica anchura ($FWHM$), este hecho se comentará con mayor detalle en la sección 4.4.4. La posibilidad de observar efectos de saturación de la emisión del estado fundamental y llenado de estados para densidades de potencia de excitación consideradas bajas está justificada en la literatura sin necesidad de recurrir a argumentos relacionados con la ralentización de los fenómenos de captura y decaimiento a niveles de más baja energía mediados por fonones (efectos de “cuello de botella” o “phonon bottle neck effect”). Esta justificación está basada en la dinámica captura y recombinación radiativa en los QDs de los portadores de carga (e-h) hacia niveles energéticos ya poblados, medida mediante espectroscopia resuelta en tiempo y modelada mediante ecuaciones de microestados^{5, 47}. Para el ajuste realizado se observa una energía de cuantización para la emisión de PL entre el estado fundamental (E_0) y el primer estado excitado (E_1) de 65 meV.

De los resultados obtenidos podemos concluir que para obtener distribuciones de QDs con las propiedades deseadas (descritas en la introducción de este capítulo) debemos emplear presiones de As_2 lo más bajas posibles. En el sistema MBEIII del IMM sólo se dispone de un célula de As, lo que impone ciertas restricciones a la hora de disminuir la presión de Arsénico. En este trabajo se emplea la misma temperatura de la célula de Arsénico para la fabricación de toda la estructura de las muestras, y por tanto, se debe llegar a un compromiso en el flujo de arsénico empleado para que sea adecuado tanto para el proceso de autoensamblado de QDs con las propiedades deseadas como para la deposición de capas barrera de GaAs y SPL de AlAs/GaAs con propiedades de confinamiento óptimas y sin defectos.

4.4.3 Influencia de la velocidad de crecimiento y del espesor de InAs depositado

Los efectos sobre las propiedades de conjuntos de QDs debidos a la velocidad nominal de crecimiento de InAs empleada durante el proceso de autoensamblado han sido estudiados por diversos autores, encontrando todos ellos resultados similares^{20, 48, 5}. La densidad del conjunto de QDs depende exponencialmente de la $V_c(\text{InAs})$. Para un mismo θ_r de InAs, cuanto menor es la velocidad de crecimiento empleada,

menor es la densidad de QDs y mayor es el volumen de éstos, con lo que se modifica la emisión óptica hacia longitudes de onda más altas con respecto a QDs fabricados empleando velocidades de crecimiento más altas. Una vez más, estos efectos están relacionados con las limitaciones cinéticas para la difusión e incorporación de In sobre la superficie de GaAs(001), que se reducen al emplear velocidades nominales de deposición de In(InAs) bajas y que favorecen un crecimiento de los QDs más próximo al equilibrio termodinámico del sistema⁴⁹.

En este trabajo se ha empleado, salvo que se indique lo contrario, una $V_c(\text{InAs})$ nominal de 0.05 MC, pero hay que tener en cuenta que la técnica empleada para producir el autoensamblado de los QDs, pulsos de InAs (t_{ON}), seguidos de pausas (t_{OFF}) bajo un flujo constante de Arsénico, equivale a una velocidad efectiva de crecimiento mucho más baja. Además, durante los periodos t_{OFF} en los que la célula de In está cerrada, se incrementa sustancialmente longitud de difusión del In y su cinética de incorporación. Se ha comprobado experimentalmente que empleando pulsos para la deposición de InAs durante el proceso de autoensamblado de los QDs se obtienen distribuciones de tamaños más uniformes, de mayor volumen y menor densidad que cuando no se realizan pulsos y se deposita el In de manera continua dejando la célula de In abierta durante el tiempo necesario para depositar el espesor nominal deseado ($\theta_T > \theta_c$).

En este trabajo una $V_c(\text{InAs})$ nominal de 0.05 MC y un $t_{OFF}=2\text{s}$ han permitido obtener conjuntos de QDs con las propiedades deseadas.

La cantidad nominal total de InAs (θ_{optima}) que se debe depositar durante el proceso de autoensamblado de los QDs para obtener conjuntos con una óptima distribución de tamaños depende de los parámetros de crecimiento seleccionados para llevar a cabo el proceso, aunque la densidad obtenida en este caso será una función de los parámetros empleados. Para obtener una densidad de QDs mínima se ha de emplear un espesor nominal de InAs total igual al recubrimiento crítico para que se formen los QDs ($\theta_T=\theta_c=1.65\text{ MC}$), si se deposita una cantidad mayor de InAs, igual a θ_{optima} se obtiene una densidad mayor pero se consigue un ensanchamiento inhomogéneo de la emisión de PL mínimo (distribución de tamaños óptima). Se puede continuar aumentando la longitud de onda de emisión (volumen de los QDs) y la densidad para espesores de InAs mayores que θ_{optima} pero entonces aumenta de nuevo el ensanchamiento inhomogéneo de la emisión de PL (la distribución de tamaños empeora).

4.4.4 Propiedades de QDs optimizados: Morfología, densidad y dependencia de las propiedades ópticas con la temperatura y la potencia de excitación

En esta sección se analizan con cierto detalle las propiedades de morfología, densidad y emisión óptica de los conjuntos de puntos cuánticos de InAs sobre GaAs(001) obtenidos una vez optimizado el procedimiento de crecimiento según los resultados de las secciones precedentes, para obtener conjuntos de QDs con las propiedades deseadas descritas en la introducción de este capítulo. Los parámetros de

Parámetro	Valor
T_s	530°C
$BEP(As_2)$	1.5×10^{-6} torr
θ_T	1.7 o 2.2 MC
$V_c(\text{InAs})$	0.05 MC/s
t_{OFF}	2 s

Tabla 4.2: Parámetros de crecimiento empleados para la fabricación de puntos cuánticos de InAs sobre GaAs(001) optimizados según los criterios de este trabajo.

crecimiento empleados durante el proceso de auto-ensamblado de los QDs se muestran en la tabla 4.1. Un estudio sobre la morfología y densidad de estos QDs mediante AFM se muestra a continuación.

En la figura 4.11 se muestran los resultados obtenidos del estudio mediante AFM de la morfología y densidad para QDs fabricados en condiciones óptimas, la distribución de tamaños obtenida tiene una densidad de aproximadamente 1×10^{10} QDs/cm² (figura 4.11 (a)), un perfil característico de un QDs representativo del valor promedio de la distribución se muestra en la figura 4.11 (b), el valor promedio de la distribución se ha calculado a partir de los histogramas para la altura y el diámetro de los QDs medidos sobre la imagen de AFM de la figura 4.11 (a) y está centrado en $d=56 \pm 5$ nm (figura

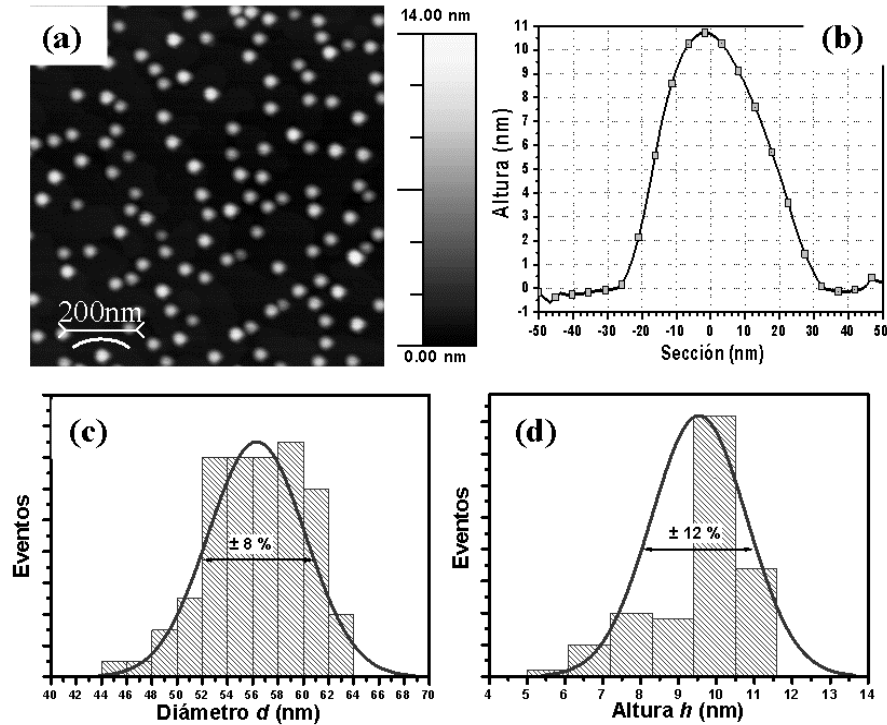


Figura 4.11: (a) Imagen de AFM de de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ QDs optimizados, con una densidad de 10×10^{10} QDs/cm², (b) Perfil de un QDs representativo del valor promedio de la distribución de tamaños, (c) Histograma de la distribución de diámetros y ajuste mediante una distribución normal y (d) Histograma de la distribución de alturas y ajuste mediante una distribución normal.

4.11(c)) y $h=10\pm 1\text{nm}$ (figura 4.11(d)).

Las propiedades ópticas de este tipo de QDs se presentan a continuación. El estudio de las propiedades ópticas de nanoestructuras autoensambladas es un tema complejo y extenso. No ha sido un objetivo de este trabajo comprender en profundidad las propiedades ópticas de las diferentes nanoestructuras autoensambladas encontradas, sino más bien comprender de forma cualitativa las mismas, para poder establecer comparaciones adecuadas entre las propiedades ópticas de unas y otras en base a sus propiedades morfológicas. Para la muestra de QDs optimizados se ha realizado un estudio en función de la densidad de potencia de excitación y de la temperatura.

La dependencia de la emisión de PL a baja temperatura (15K) con la densidad de potencia de excitación se muestra en la figura 4.12. En la figura (a) se muestra el espectro correspondiente a una $P_{exc}=300\text{mW}$, donde pueden observarse tres componentes que se ajustan perfectamente mediante tres curvas Gaussianas de idéntica anchura asociadas con la recombinación radiativa del estado fundamental y de los dos primeros estados excitados. Ésta $FWHM$ es de unos 50meV

y nos permite establecer una correspondencia entre el ensanchamiento inhomogéneo de la emisión de PL con la desviación estándar de la distribución de tamaños, del 10%(figura 4.11 (c) y (d)), como $5\text{meV}/\%$, para QDs fabricados en las condiciones anteriormente descritas. Resulta sorprendente que el mejor ajuste se obtenga mediante

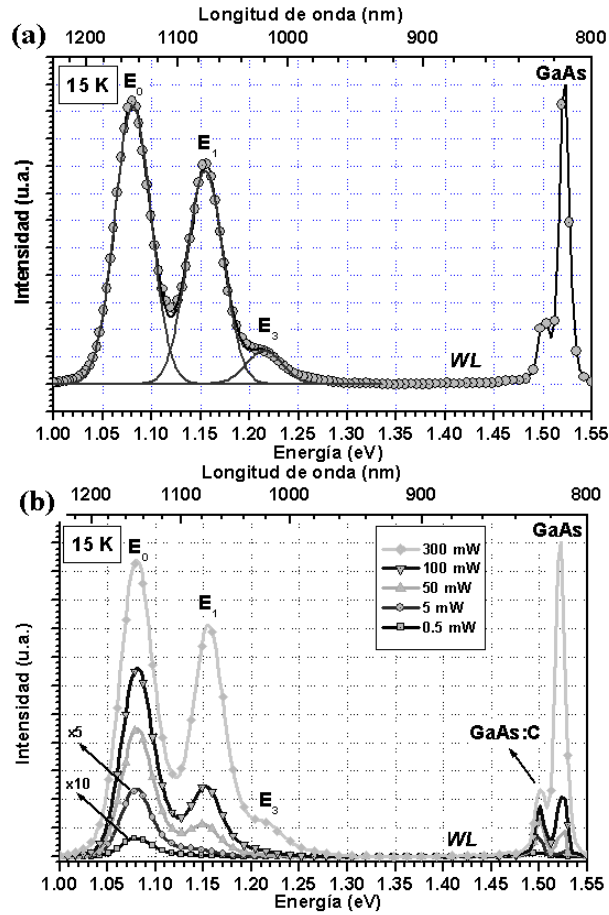


Figura 4.12: Espectros de PL a baja temperatura para una muestra de QDs optimizados. (a) $P_{exc}=300\text{mW}$ y ajuste mediante tres curvas Gaussianas de idéntica anchura. (b) Evolución del espectro de PL al reducir la densidad de potencia de excitación desde 300mW hasta $0,5\text{ mW}$, donde se observa claramente el comportamiento de llenado de estados secuencial del conjunto de QDs.

curvas Gaussianas de idéntica anchura, puesto que según el modelo del oscilador armónico bidimensional, el ensanchamiento inhomogéneo de los niveles energéticos asociado con la dispersión del confinamiento lateral (diámetro de los QDs), debería ir aumentando para cada estado proporcionalmente a n . El hecho de que la anchura inhomogénea de cada transición se mantenga más o menos constante ha sido atribuido por algunos autores a la dominancia sobre el ensanchamiento inhomogéneo de la dispersión en la dirección de confinamiento vertical (h) frente al confinamiento lateral (d)⁵. A pesar de la alta potencia de excitación empleada no se observa emisión de la capa de mojado, lo que evidencia una eficiencia de captura de los portadores por parte de los QDs altísima y un escape hacia la barrera muy bajo, comportamiento asociado con la alta energía de localización de este tipo de QDs. Si se observa, sin embargo,

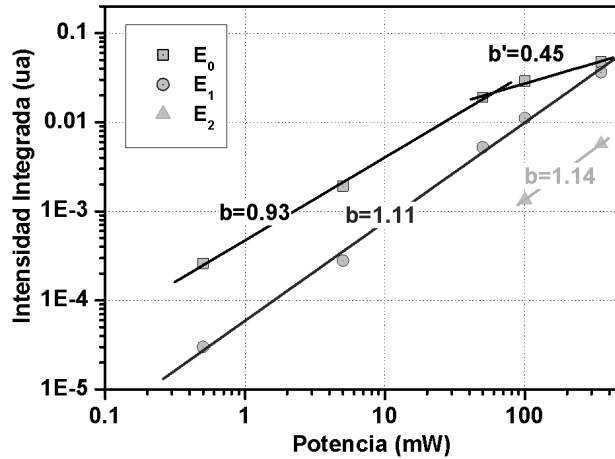


Figura 4.13: Evolución de la intensidad integrada de las componentes Gaussianas del espectro de la figura 4.12 (a) asociadas con la emisión de PL de los estados E_0 , E_1 y E_2 en función de la potencia de excitación y resultado del ajuste lineal. Se observa la saturación de la emisión del estado fundamental E_0 para una potencia de 50mW y una dependencia superlineal (pendiente $b>1$) para la emisión de los estados excitados.

una alta recombinación en la barrera de GaAs intrínseco y en el sustrato (GaAs:C).

La evolución de la emisión de PL con la densidad de potencia de excitación muestra un claro comportamiento de llenado de estados, característico de este tipo de conjuntos de QDs (figura 4.12 (b)) lo que nos permite establecer con seguridad la correspondencia entre las componentes E_0 , E_1 y E_2 con la emisión de PL del estado fundamental, primer estado excitado y segundo estado excitado, respectivamente⁴⁷. La energía de cuantización entre el estado fundamental y el primer

estado excitado para este tipo de QDs es de 60-75meV, dependiendo del $\theta_1(\text{InAs})$ empleado. No se observan fenómenos claros de saturación de la emisión de los estados debido a una densidad de QDs suficientemente alta y al empleo de un haz de perfil Gaussiano para la excitación^{45,47}. A partir de los ajustes, podemos representar la intensidad integrada para cada componente E_0 , E_1 y E_2 en función de la densidad de potencia de excitación (figura 4.13), encontramos una dependencia de la intensidad integrada como la potencia de excitación elevada a una potencia, cuando esta potencia es mayor que la unidad decimos que se trata de un comportamiento superlineal. Observamos una saturación de la emisión del estado fundamental para una potencia de excitación de 50mW, asociada con la baja degeneración (dos) de este estado. Para la emi-

sión del primer estado excitado y del segundo estado excitado se observa un comportamiento superlineal con pendientes 1.1 y 1.4 respectivamente⁵⁰.

Para una muestra de QDs optimizados fabricados empleando un $\theta_I(\text{InAs})=1.7MC$, se obtiene una densidad de 5×10^{-9} QDs/cm² para la cual es posible observar la saturación de la emisión de PL a baja temperatura para los cuatro primeros

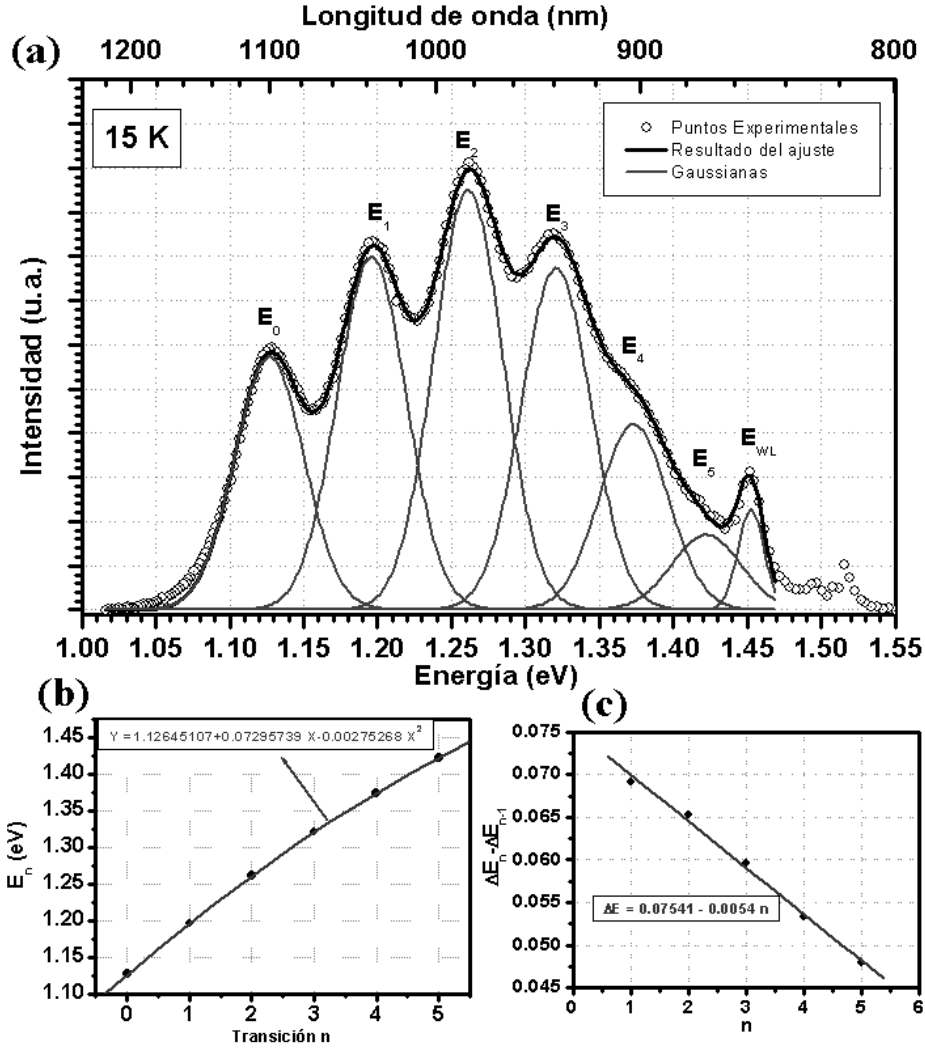


Figura 4.14: (a) Espectro de PL a baja temperatura de una muestra de QDs optimizados fabricados con un $\theta_I(\text{InAs})=1.7MC$ medido empleando una $P_{exc}=500mW$ y ajuste mediante seis curvas Gaussianas de idéntica anchura correspondientes a las transiciones de todos los estados confinados en los puntos cuánticos de InAs. (b) Posición del máximo de cada componente con respecto al índice n y ajuste mediante un polinomio de grado dos. (c) Diferencia de energía entre transiciones contiguas en función del índice n y ajuste a una línea recta mediante mínimos cuadrados

estados empleando una potencia de excitación de 500mW y observar las transiciones correspondientes a todos los estados confinados de los QDs, seis en total; y la emisión de la capa de mojado. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 4.14 (a) se observa la saturación de los cuatro primeros estados, y demuestra que este tipo de QDs poseen seis niveles energéticos para la *BC* y seis o más estados para la *BV*. Resulta llamativo, sin embargo, que la energía de cuantización entre estados (o transiciones ópticas) no es constante, y va disminuyendo para los estados cuya energía es más próxima a la barrera o a la capa de mojado, el máximo de emisión de cada componente (transición) con respecto al índice *n*, sigue una dependencia polinómica de grado dos (figura 4.14 (b)). Si representamos la diferencia de energía entre estados contiguos $\Delta E_{n-(n-1)}$ para $n=1,2,3,\dots$ observamos una disminución lineal de ésta diferencia, con una pendiente de -5.4meV; cuando debería ser cero según el modelo del oscilador armónico bidimensional. Este comportamiento podría tener un doble origen:

- Por una parte, podría estar originado por la interacción a muchos cuerpos entre excitones neutros confinados en el conjunto de QDs. Se sabe que para este tipo de QDs la atracción coulombiana e-h domina sobre el resto, y produce corrimientos de la emisión de PL hacia el rojo^{13,3}.
- Por otra parte, podría tener su origen en el potencial real de confinamiento del QDs. Este tipo de QDs son más anchos en la base y tienen perfiles de composición de InGaAs a lo largo de la dirección de crecimiento, lo que podría justificar que los estados más próximos al continuo tengan menor confinamiento cuántico y por tanto menor energía de cuantización³².

En cualquier caso, estos resultados ponen de manifiesto la importancia de conocer el potencial de confinamiento real de los QDs, teniendo en cuenta tanto su morfología tridimensional, composición y tensión elástica, tanto interna como inducida en la matriz, para modelar de manera precisa sus propiedades; así como de considerar las interacciones a muchos cuerpos cuando el número de excitones confinados por cada nanoestructura en el estado estacionario es alto.

Mediante el ajuste de curvas Gaussianas y empleando una $P_{exc}=20\text{mW}$ es posible seguir la evolución de las transiciones E_0 y E_I , así como de la capa de mojado (*WL*) y del GaAs intrínseco, con la temperatura. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 4.15. En la figura 4.15 (a) se muestra la evolución del máximo de energía de cada componente, así como la evolución teórica del Gap de GaAs⁵¹. Las componentes E_0 y E_I poseen la misma dependencia con la temperatura, hasta 150K, que la barrera de GaAs en la que están embebidos los QDs optimizados. Esta dependencia se puede ajustar según la ley semiempírica de Varshni^{50,52}. Esta dependencia parece indicar que los mecanismos responsables de la dependencia de la emisión óptica de QDs con la temperatura, se deben principalmente a los mecanismos de expansión térmica de la red de la matriz en la que están embebidos y a la interacción con fonones de di-

cha red, y que los mecanismo propios de los QDs juegan un papel secundario⁵³. En la figura 4.15 (b) se muestra la dependencia con la temperatura de la FWHM empleada para ajustar tanto la componente E_0 como la E_1 . La FWHM se mantiene prácticamente constante (cambio <6%) a lo largo de todo el rango de temperaturas estudiado, y su variación está relacionada con la interacción con los fonones de la red, siendo esta interacción menor cuanto mayor es la energía de localización, como es el caso para este tipo de QDs. El comportamiento anómalo ha sido observado por otros autores que lo han asociado a la interacción entre QDs adyacentes mediada por la presencia de la capa de mojado^{52,54}. La disminución de la intensidad integrada con la temperatura es un proceso característico en nanoestructuras del tipo punto cuántico, y esta principalmente asociado al escape termo-iónico de los portadores confinados hacia la barrera de GaAs, asistido por fonones LO; en este sentido, la disminución de la intensidad integrada es mínima cuanto mayor es la energía de localización de los niveles energéticos^{52,55}. La evolución de la intensidad integrada (figura 4.15 (c)) apenas cambia en el rango de temperaturas estudiado para las transiciones E_0 y E_1 , aunque disminuye un orden de magnitud para el GaAs intrínseco. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto las ventajas

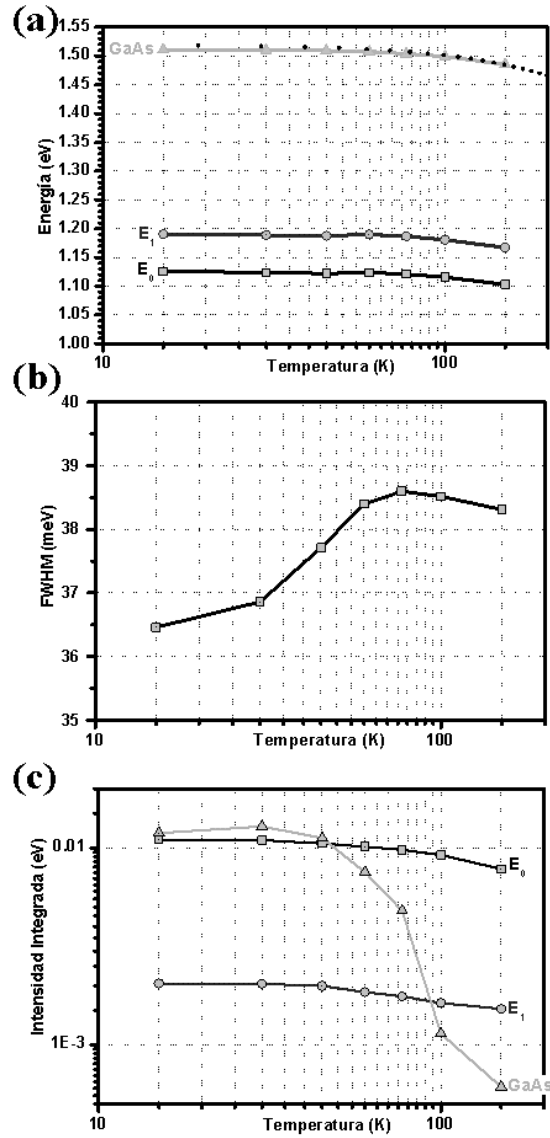


Figura 4.15: Evolución con la temperatura de los parámetros de las componentes Gaussianas E_0 , E_1 y del GaAs intrínseco del ajuste de la emisión de PL a baja temperatura de una muestra de QDs optimizados. (a) Evolución del máximo de cada componente, la línea punteada indica la evolución teórica del Gap de GaAs. (b) Evolución de la anchura a media altura de las componentes E_0 y E_1 , idéntica para ambas. (c) Evolución de la intensidad integrada.

del confinamiento cuántico de QDs con una alta energía de localización para el estado fundamental y el primer estado excitado sobre las propiedades ópticas, frente al confinamiento y emisión óptica del material en volumen.

Es interesante destacar que diferentes autores han obtenido QDs similares a los presentados en esta sección empleando parámetros de crecimiento similares a los mostrados en la tabla 4.2. El estudio de la composición interna de este tipo de QDs en la superficie de GaAs(001), muestra la presencia de un fuerte gradiente de composición InGaAs, rico en Galio en la base del QDs y una composición pura de InAs relajado en el ápice^{32,56}. También es interesante destacar que el estudio de este tipo de QDs embebidos en matrices de GaAs mediante técnicas de microscopía de sección transversal muestran una altura típica de 6 nm y un diámetro típico de 30nm, poniendo de manifiesto la importancia de los procesos de recubrimiento sobre la morfología final de los QDs³⁹. Los procesos de recubrimiento parcial de QDs optimizados se presentan a continuación, donde se verá por qué la necesidad de obtener QDs con las propiedades descritas en la introducción de este capítulo, y por qué este tipo de QDs son óptimos para obtener anillos cuánticos mediante el proceso de recubrimiento parcial.

4.5 Crecimiento de Anillos cuánticos de In(Ga)As sobre GaAs(001)

4.5.1 Introducción: Recubrimiento parcial de QDs con GaAs

A lo largo de las secciones precedentes se ha puesto de manifiesto la importancia de los efectos de los procesos que tienen lugar durante recubrimiento de puntos cuánticos de InAs con GaAs, sobre la morfología final, composición y tensión interna de éstos y por tanto, sobre sus propiedades de confinamiento y emisión óptica. El proceso de recubrimiento es esencial para obtener auténticas cajas cuánticas con confinamiento cuántico a lo largo de las tres direcciones del espacio real y en este sentido, resulta fundamental conocer y controlar los procesos que tienen lugar durante el recubrimiento de los QDs para poder controlar las propiedades de los mismos. En 1997, durante el estudio de los procesos de recubrimiento de puntos cuánticos de InAs con GaAs(001), *García et Al.*⁵⁷ encontraron que si se realizaba una parada durante el proceso de recubrimiento de los QDs, habiendo depositado un espesor nominal de GaAs menor que la altura de los QDs medida mediante AFM, se producían cambios en la morfología de los QDs obteniéndose nanoestructuras de menor altura, con lo que se podía aumentar la longitud de onda de emisión del estado fundamental de las mismas de una manera controlada en función del espesor nominal de GaAs depositado. Observaron, además, que de cada punto cuántico se obtenía una isla con forma de volcán, formado por un anillo de diámetro externo mayor que el diámetro del QD original y un agujero, o cráter, en el centro, de diámetro menor que el diámetro del QD original y

que penetraba sobre la superficie del sustrato. Estas nanoestructuras si dieron en llamar inicialmente “islas parcialmente recubiertas” o *PCI* (del inglés “*Partially Covered Islands*”), aludiendo al proceso de recubrimiento seguido para su obtención, notación que algunos autores emplean todavía⁵⁸. Debido a su estructura anular, este tipo de puntos cuánticos parcialmente recubiertos se han llamado, posteriormente, anillos cuánticos⁵⁹. El interés de la comunidad científica internacional se centró enseguida en este tipo de nanoestructuras y ha ido en aumento, debido a la posibilidad de que el confinamiento cuántico de estas nanoestructuras presente una geometría anular (quasi-toroidal). Si este fuera el caso, la combinación de un potencial de confinamiento anular y unas dimensiones nanométricas, conferirían a estas nanoestructuras autoensambladas propiedades físicas interesantes, como fenómenos de interferencia magnética del tipo Aharonov-Bohm⁶⁰, propios de sistemas con geometría anular, y que hasta la fecha, sólo han podido ser estudiados en anillos metálicos fabricados artificialmente mediante técnicas de litografía⁶¹. Hasta la fecha, han sido muchos los artículos teóricos que simulan las propiedades físicas de anillos cuánticos de InAs sobre GaAs(001) (referencias 62, 63, 64, 65, 66, 67 por citar algunas de ellas), si bien solo se ha encontrado un artículo que aporte pruebas experimentales de la naturaleza anular del potencial de confinamiento y que confirme algunas de las predicciones teóricas⁶³. Por todo ello, desde 1997 han sido muchos los intentos de varios grupos experimentales en reproducir las estructuras propuestas por *García et Al.* Sólo algunos de ellos consiguen reproducir los resultados de *García et Al.*, aunque empleando técnicas de deposición mediante precursores metal-orgánicos (MOVPE)⁶⁸. Los grupos empleando técnicas de MBE consiguen, en su mayoría, obtener estructuras con un cráter pero con una alta anisotropía a lo largo de la dirección (1-10)^{69, 70}. Recientemente *Taz et Al.* han obtenido anillos cuánticos de InAs sobre InP(001) mediante MBE, empleando un recubrimiento parcial de InP⁷¹.

Los resultados que se presentan a continuación constituyen el núcleo fundamental de este trabajo. Durante los dos primeros años de esta tesis, todo el esfuerzo se dedicó a fabricar muestras mediante MBE con el fin de reproducir los resultados de *García et Al* sobre anillos cuánticos de InAs sobre GaAs (QRs) y comprender los procesos que tienen lugar durante el recubrimiento parcial de QDs con el fin de determinar las condiciones de crecimiento necesarias (distribución de los QDs de partida y parámetros durante el recubrimiento parcial) para que estos resultados fueran reproducibles en cualquier sistema de crecimiento mediante MBE. Estos objetivos se consiguieron en 2003 y fueron publicados ese mismo año⁷². Posteriormente han sido varios los grupos que han publicado resultados sobre QRs en diferentes sistemas (como SiGe o InAs con recubrimientos de AlAs)⁷³ empleando parámetros similares a lo propuestos en dicho trabajo y que se presentan a continuación.

4.5.2 Influencia de la temperatura del sustrato y el tipo de arsénico

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al recubrir parcialmente los QDs optimizados que se presentaron en la sección 4.4.4 con un espesor nominal de GaAs de 2nm con una $V_c(\text{GaAs})=1\text{MC/s}$, empleando diferentes temperaturas del

substrato (T_{cap}) y variando el tipo Arsénico (As_4 o As_2) para tres muestras diferentes. Se demostrará cómo la morfología final de las nanoestructuras obtenidas tras el proceso de recubrimiento depende fuertemente de la distribución inicial de QDs y de los parámetros de crecimiento empleados. El proceso de recubrimiento parcial de los QDs se presenta a continuación.

Una vez finalizado el proceso de autoensamblado de los QDs, si fuera necesario, se disminuye la temperatura del substrato hasta alcanzar la T_{cap} deseada, empleando una rampa de dos minutos y durante ese tiempo se modifica la temperatura del cracker de Arsénico hasta obtener el flujo de especie química deseado, si fuese necesario. Durante todo este tiempo, el patrón de difracción RHEED característico de los QDs no cambia. Una vez estabilizada la temperatura y la presión, se recubren parcialmente los QDs empleando un espesor nominal de GaAs (θ_{cap}) de 2nm, una vez finalizado el recubrimiento parcial, se realiza un recocido en presencia de flujo de Arsénico de un minuto, tras este tiempo de recocido el RHEED siempre muestra un patrón de difracción correspondiente a una reconstrucción $\times 3$, característica de In(Ga)As sobre la superficie de GaAs(001). Finalizado el recocido se continua con el proceso de crecimiento de la muestra tal y como se describe en la sección 4.2 (página 67). Los resultados obtenidos en esta sección se analizan mediante AFM y PL.

La figura 4.16 (a) muestra la distribución de QDs optimizados de partida para el estudio del recubrimiento parcial. Cuando estos QDs son recubiertos por

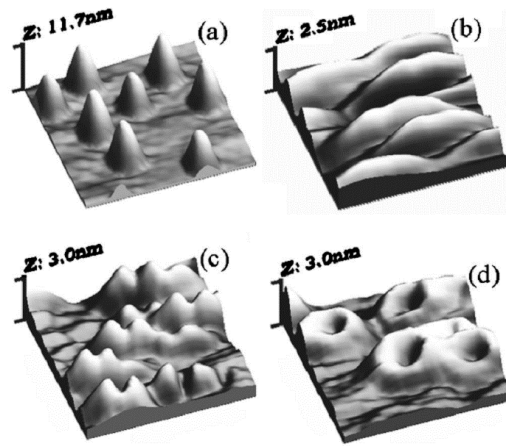


Figura 4.16: Imágenes de AFM de $250 \times 250 \text{ nm}^2$ de (a) Distribución de QDs inicial, (b) QDs después de ser recubiertos con $\theta_{cap}=2\text{nm}$ de GaAs con un $T_{cap}=530^\circ\text{C}$ y una $BEP(As_4)=2 \times 10^{-6}\text{ torr}$, (c) QDs después de ser recubiertos con $\theta_{cap}=2\text{nm}$ de GaAs con un $T_{cap}=500^\circ\text{C}$ y una $BEP(As_4)=2 \times 10^{-6}\text{ torr}$ y (d) QDs después de ser recubiertos con $\theta_{cap}=2\text{nm}$ de GaAs con un $T_{cap}=470^\circ\text{C}$ y una $BEP(As_2)=1.5 \times 10^{-6}\text{ torr}$.

$\theta_{cap}=2\text{nm}$ bajo un flujo de arsénico con $BEP(As_4)=2 \times 10^{-6}\text{ torr}$ una $T_{cap}=530^\circ\text{C}$ (figura 4.16 (b)), cada punto cuántico se transforma tipo de monte alargado a lo largo de la dirección (1-10) de dimensiones $\sim d=160 \times 40\text{nm}$ para las direcciones (1-10) y (110) respectivamente y una altura $\sim h=2.5\text{nm}$, formando el conjunto de nanoestructuras un especie de cordillera montañosa. Llamaremos a este tipo de nanoestructuras QM (del inglés “*Quantum Mounds*”). Si el recubrimiento se realiza con la misma presión de arsénico, pero disminuyendo $T_{cap}=500^\circ\text{C}$, cada punto cuántico se transforma en una estructura pico-valle-pico alargada a lo largo de la dirección (1-10), similar a las dos jorobas de un camello (figura 4.16 (c)) y que denominaremos QC (del inglés

“*Quantum Camels*”). Los QC tienen unas dimensiones aproximadas de $d=100 \times 40$ y una altura máxima de $h=3$ nm. La figura 4.16 (d) muestra anillos cuánticos (QRs del inglés “*Quantum Rings*”) de dimensiones $d=100 \times 85$ nm y una altura máxima de $h=2.5$ nm formados al emplear una $BEP(As_2)=1.5 \times 10^{-6}$ torr y una $T_{cap}=470^\circ\text{C}$ durante el proceso de recubrimiento parcial con $\theta_{cap}=2$ nm, demostrando cómo el empleo de As_2 produce una distribución más isotropa de material. En todas las muestras estudiadas se observó un ligero descenso de la densidad con respecto a la densidad del conjunto de QDs inicial. Estudiando muestras con un conjunto de QDs menos uniformes que los QDs optimizados, se llegó a determinar que los QDs con una $h < 7$ nm no producen nanoestructuras observables mediante el AFM tras el proceso de recubrimiento parcial. Es necesario tener en cuenta que todas las alturas se han medido desde la superficie de la muestra una vez finalizado el proceso de recubrimiento parcial, y por tanto, todas las nanoestructuras son nominalmente 2 nm más altas con respecto a la superficie original de partida con QDs sobre la misma.

La emisión de PL a baja temperatura (15 K) para una potencia de excitación de 5 mW de las diferentes nanoestructuras obtenidas se muestra en la figura 4.17, con respecto a la emisión de los QDs, centrada en 1.12 eV, la emisión de los QM se desplaza hacia el azul 85 meV, en concordancia con lo esperado según la reducción de la dimensión vertical. Aunque los QC son ligeramente más altos (0.5 nm) que los QM, su

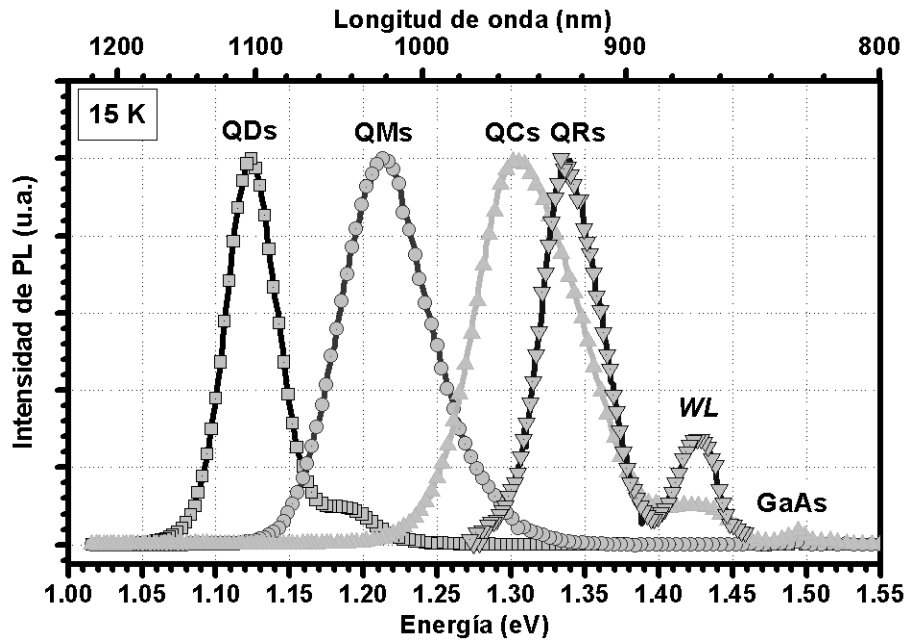


Figura 4.17: Espectros de fotoluminiscencia tomados a baja temperatura y una potencia de excitación de 5 mW de las nanoestructuras presentadas en la figura 4.16, obtenidas tras el proceso de recubrimiento parcial de QDs empleando diferentes parámetros de crecimiento. La emisión de los QRs se desplaza hacia el azul 220 meV con respecto a la emisión de los QDs.

emisión se desplaza 180meV con respecto a los QDs, este mayor corrimiento hacia el azul esta por tanto relacionado con la presencia de un valle en la morfología de la nanoestructuras. La emisión de PL para los QRs muestra el mayor desplazamiento hacia el azul de casi 220meV, este corrimiento está asociado al cambio de morfología, reducción de la altura y presencia de un cráter en el centro de las nanoestructuras. Mediante experimentos de fotoluminiscencia en función de la potencia de excitación a baja temperatura, se determinó que los QM poseen tres transiciones, asociadas al estado fundamental y a los dos primeros estados excitados, separadas entre sí una energía de cuantización de 55-60 meV, frente a los seis estados que se llegaron a observar en los QDs, con una energía de cuantización de 70-75meV. Para los QC y los QR sólo se observaron dos transiciones, separadas entre sí 50-55meV y 45-50meV respectivamente. Este comportamiento sugiere que a pesar de estar aumentando el confinamiento cuántico en la dirección vertical, el confinamiento cuántico en la dirección lateral para las diferentes nanoestructuras encontradas QMs, QCs, QRs va disminuyendo cada vez más de los QMs a los QRs. Inicialmente este comportamiento se asoció con el aumento de tamaño en la dirección lateral, si bien como veremos en la sección 4.5.4 está más bien relacionado con la reducción de la barrera de la matriz de confinamiento a lo largo de dicha dirección por la presencia de aleaciones de InGaAs con gradientes de composición que se forman durante el proceso de recubrimiento parcial.

4.5.3 Influencia del espesor del recubrimiento parcial de GaAs y de la velocidad de crecimiento de GaAs empleada durante el recubrimiento parcial.

En la sección precedente solamente se presentaron los resultados para recubrimientos parciales de 2nm con el fin de simplificar la discusión de los resultados obtenidos. No obstante, también se realizaron experimentos con recubrimientos de 1 y 3 nm. Los resultados para $\theta_{cap}=1\text{nm}$ no fueron del todo concluyentes, aunque podemos afirmar que no se obtenían nanoestructuras claras en la superficie que se pudieran observar y caracterizar de manera precisa mediante AFM. Para los recubrimientos de $\theta_{cap}=3\text{nm}$, se obtenían morfologías similares a las anteriormente descritas, con una ligera disminución de tamaño (5%). Sí que se observaron desplazamientos de la emisión óptica hacia el azul con respecto a la emisión del conjunto de QDs optimizados, menores que los encontrados en la sección anterior. En general podemos afirmar, que tal como se ha encontrado en la literatura^{57, 63}, cuanto mayor es el espesor nominal del recubrimiento parcial de GaAs, más próximas son las propiedades (morfología y emisión óptica) de las nanoestructuras obtenidas a las propiedades del conjunto de QDs de partida.

Es interesante destacar que cuando se empleó un $V_c(\text{GaAs})$ de 0.5 MC/s para depositar el recubrimiento parcial de $\theta_{cap}=2\text{nm}$ en condiciones para obtener QRs ($BEP(\text{As}_2)=1.5 \times 10^{-6}$ torr y una $T_{cap}=470^\circ\text{C}$) las nanoestructuras obtenidas (Figura 4.18) son muy alargadas a lo largo de la dirección (1-10) y con un cráter en el centro, con dimensiones típicas de 400x100x3nm. Estas nanoestructuras son similares a las encon-

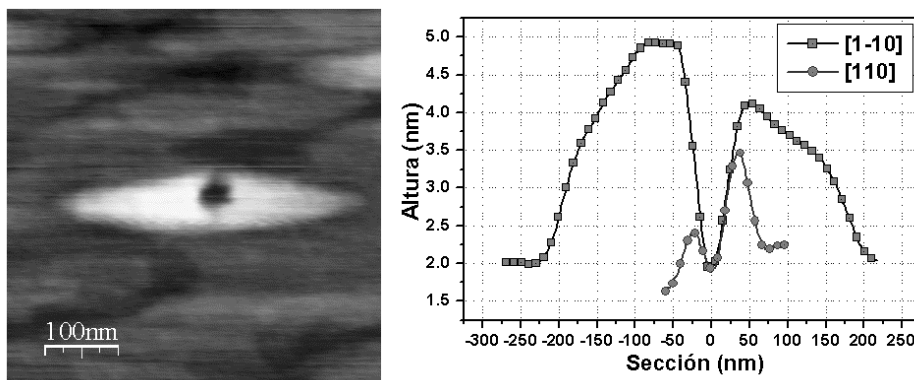


Figura 4.18: Imagen de AFM de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ de una nanoestructura obtenida al recubrir un conjunto de QDs optimizados con un espesor nominal de GaAs de 2nm a una velocidad de crecimiento de GaAs de 0.5 MC/s con una temperatura del sustrato de 470°C y una $BEP(\text{As}_2)=1.5 \times 10^{-6}$ torr. A la derecha se muestra el perfil obtenido a lo largo de las dos direcciones cristalográficas principales.

tradas por otros autores⁷⁴. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la importancia de la cinética de los mecanismos que dan origen a los cambios de morfología durante el proceso de recubrimiento parcial de QDs.

4.5.4 *Propiedades ópticas de QRs optimizados: Dependencia con la temperatura y la potencia de excitación*

En esta sección se presentan con mayor detalle los resultados de la caracterización morfológica y de emisión óptica de los QRs optimizados. Los QRs se obtuvieron en las mismas condiciones descritas en la sección 4.5.2, un espesor nominal de GaAs de 2nm para el recubrimiento parcial, a una velocidad de crecimiento de GaAs de 1MC/s con una temperatura del sustrato de 470°C y una $BEP(\text{As}_2)=1.5 \times 10^{-6}$ torr.

Un estudio sobre la morfología y densidad de estos QRs se presenta en la figura 4.19, donde se muestran los resultados obtenidos del estudio mediante AFM de la morfología y densidad, la distribución de tamaños obtenida tiene una densidad de aproximadamente 7×10^{-9} QRs/cm² (figura 4.19 (a)), ligeramente inferior (un factor 1.5, reducción del 30%) a la densidad de la distribución de QDs de partida, como ya se comentó esta disminución está originada en el hecho de que los QDs con $h < 7\text{nm}$ no producen QRs, observando la distribución de alturas para los QDs optimizados (Figura 4.11 (d)), comprobamos que el 25% de los QDs poseen una altura menor de 7nm, lo que corrobora los resultados obtenidos. Es interesante destacar que en algunos casos, debido a la densidad obtenida y al aumento de diámetro que se produce al transformar los QDs en QRs, se producen solapamientos entre dos o más QRs. El solapamiento no afecta a la formación del cráter central, aunque como veremos en el capítulo 1, tiene efectos negativos se el ordenamiento vertical de capas apiladas de QRs. El perfil característico de un QRs representativo del valor promedio de la distribución se muestra

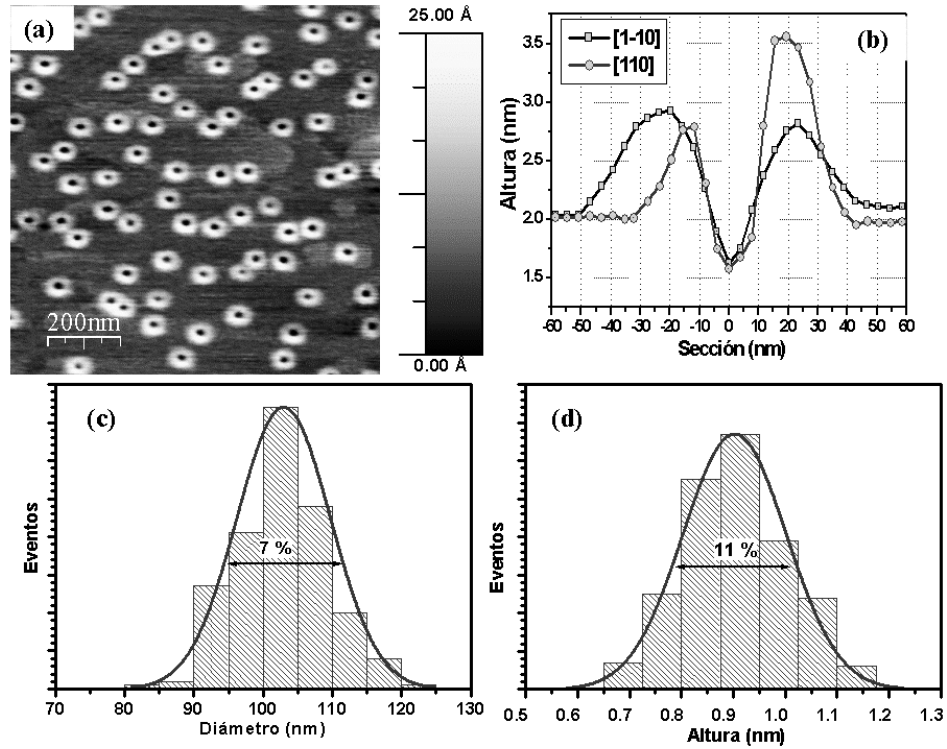


Figura 4.19: (a) Imagen de AFM de de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ QRs optimizados, con una densidad de 7×10^{-9} QDs/cm², (b) Perfil de un QRs representativo del valor promedio de la distribución de tamaños, (c) Histograma de la distribución de diámetros a lo largo de la dirección (1-1) y ajuste mediante una distribución normal y (d) Histograma de la distribución de alturas máximas a lo largo de la dirección (1-10) y ajuste mediante una distribución normal.

en la figura 4.19 (b), los QRs son un 20% más alargados en la dirección (1-10), hecho que está atribuido al mayor coeficiente de difusión del elemento III a lo largo de esa dirección como veremos en la sección 4.6. Las diferencias de altura observadas en el borde del anillo se atribuyen a la preferencia de los QDs a nuclear en el borde de las terrazas, con lo que o bien una parte del QR queda en la parte de arriba de la terraza y otra abajo si el QDs inicial estaba próximo al escalón en la terraza superior, o a que la presencia del escalón alterar la isotropía del proceso de formación del QR y se acumula más material en la región próxima al escalón, cuando el QD original se encuentra próximo al escalón en la terraza inferior. El valor promedio de la distribución se ha calculado a partir de los histogramas para la altura máxima y el diámetro para la sección realizada a lo largo de la dirección (1-10) de los QRs medidos sobre la imagen de AFM de la figura 4.19 (a) y está centrado en $d=100 \pm 7 \text{ nm}$ (figura 4.19 (c)) y $h=1 \pm 0.1 \text{ nm}$ (figura 4.19 (d)). Mediante sección transversal de TEM (XSTM) y de STM (XSTM) se ha estudiado la morfología de este tipo de anillos embebidos en matrices de GaAs, los resultados se presentan a continuación.

En la figura 4.20 (a) se muestra la sección transversal de TEM de un único

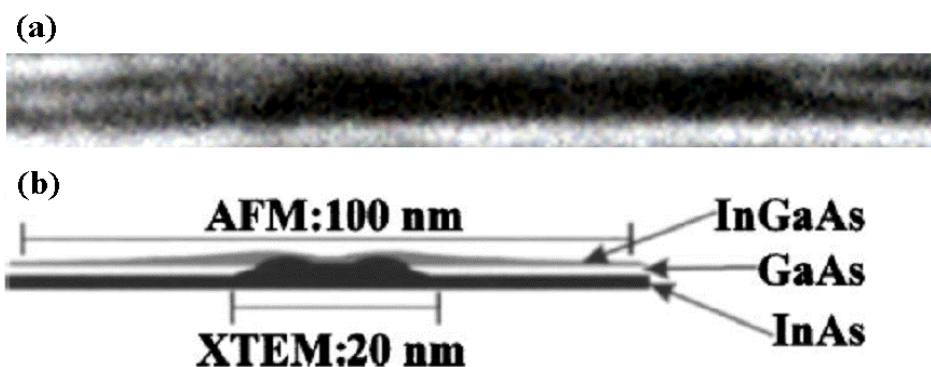


Figura 4.20: (a) Imagen de $30 \times 3 \text{ nm}^2$ de la sección transversal de TEM de un anillo cuántico a lo largo de la dirección (1-10) obtenida en modo de campo oscuro en la reflexión (002). (b) Esquema de la distribución de material en un anillo cuántico.

anillo cuántico obtenida a lo largo de la dirección (1-10) en condiciones de campo oscuro en la reflexión (002). Debido a las limitaciones propias de la técnica de XTEM, los anillos cuánticos aparecen como la sección de un disco de color negro en el centro de la imagen más ancho en la base que en la parte superior que presenta una estructura de pico-valle-pico. Este disco central se corresponde con un núcleo rico en composición de InAs con un diámetro aproximado de 20 nm y una altura de 2.5 nm, el disco se encuentra encima de la capa de mojado que se observa como una capa negra en la parte inferior de la imagen. Encima de la capa de mojado, se observa una fina capa blanca correspondiente a los 2 nm de GaAs empleados como recubrimiento parcial para transformar el QD original en un QR. Esta capa de GaAs rodea al disco central rico en InAs y nos permite determinar la posición del QR a partir de las intercaras GaAs-InAs (blanco-negro) en las imágenes de XTEM. Encima de la capa de GaAs se observa una capa de color grisáceo correspondiente a una aleación de InGaAs y que proviene de la redistribución de InAs del QD inicial, originada durante el proceso de recubrimiento parcial. Esta capa de InGaAs tiene un diámetro de aproximadamente 100 nm y es esencialmente la que observamos mediante el AFM. Un esquema de la distribución de material observada mediante XTEM se presenta en la figura 4.20 (b).

A partir de los resultados de XTEM sobre la morfología y distribución de material de una sección transversal de un QR, podemos empezar a comprender los mecanismos de transformación de QDs en QRs mediante un recubrimiento parcial. Cuando los QDs son recubiertos con los 2 nm de GaAs del recubrimiento parcial, el InAs que forma el QD se ve expulsado de dentro hacia fuera como en una erupción volcánica, y dejando un núcleo rico en composición de InAs con un diámetro de unos 20 nm, y una región de forma anular con un cráter en el centro y un diámetro exterior de unos 100 nm, compuesto por una aleación de InGaAs que se forma a partir del InAs expulsado que se forma sobre la parte superior del recubrimiento parcial.

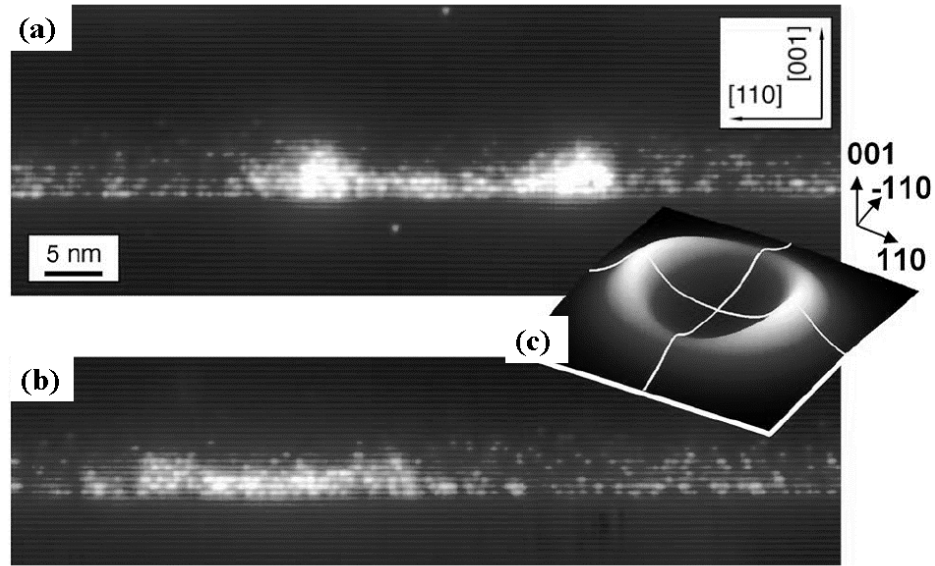


Figura 4.21: Imágenes de sección transversal de STM de la topografía aparente de dos anillos cuánticos medidas en condiciones de estado llenos, con un voltaje aplicado sobre la punta de -3V, clivados por su centro a lo largo de las direcciones (a) (110) y (b) (1-10). Las regiones de color blanco corresponden a zonas con una composición rica en In(InAs). (c) Simulación de la morfología de los anillos embebidos en una matriz de GaAs. (extraída de la referencia 75)

Los resultados obtenidos mediante XTEM se corroboran con los resultados obtenidos mediante sección transversal de QRs mediante STM⁷⁵. Estos resultados se muestran en la figura 4.21, donde se observa la topografía aparente de dos anillos cuánticos clivados por su centro a lo largo de las direcciones (110) (figura 4.21 (a)) y (1-10) (figura 4.21 (b)). En ambos casos, se observa una distribución de material similar a la observada mediante XTEM, aunque se resuelve mejor la morfología del núcleo rico en InAs (zonas de color blanco). Este núcleo rico en composición de In(InAs) posee una morfología anular, aunque el cráter central no llega a abrir un agujero en el centro del anillo. El núcleo está rodeado por un aleación de InGaAs, formado a partir de la segregación de In de la capa de mojado inicial, así como por el In(InAs) eyectado desde el punto cuántico durante el proceso de recubrimiento parcial⁷⁵. La altura de los perfiles a lo largo de las dos direcciones cristalográficas principales está invertida con respecto a los perfiles observados por AFM. Este resultado pone de manifiesto, una vez más, la anisotropía del coeficiente de difusión del elemento III, incluso empleando As₂ y bajas temperaturas durante los procesos de recubrimiento parcial. Al ser mayor la difusión del In(InAs) eyectado desde el QD a lo largo de la dirección (1-10), la aleación de InGaAs, que es lo que observamos mediante AFM, es más alta en esa dirección que a lo largo de la (110) y en consecuencia, la cantidad de In(InAs) remanente en el núcleo rico en composición de InAs, que observamos mediante XSTM, es más baja. Todo lo contrario ocurre para la dirección (110). Mediante los resultados de

XSTM es posible simular la morfología del núcleo rico en composición de In de los QRs embebidos en matrices de GaAs (figura 4.21 (c)). Las dimensiones para el núcleo rico en In (aproximadamente 20nm) coinciden con el valor obtenido para el radio efectivo del excitón (aproximadamente 14nm) confinado en QRs de similares características, obtenido en la referencia 63, y por tanto, podemos atribuir el confinamiento cuántico a esta región, tal y como cabe esperar por ser la región con menor Gap. Además, los resultados obtenidos mediante sección transversal de XSTM, demuestran que cierta morfología anular se mantiene una vez recubiertos los QRs con GaAs.

Las propiedades ópticas de este tipo de QRs se presentan a continuación. Para la muestra de QRs se ha realizado un estudio en función de la densidad de potencia de excitación y de la temperatura.

La dependencia de la emisión de PL a baja temperatura (15K) con la densidad de potencia de excitación se muestra en la figura 4.12. En la figura (a) se muestra el espectro correspondiente a una $P_{exc}=500\text{mW}$, donde pueden observarse dos componentes que se ajustan perfectamente mediante dos curvas Gaussianas de idéntica anchura asociadas con la recombinación radiativa del estado fundamental y del primer estado excitado. Ésta $FWHM$ es de unos 45meV. La energía de cuantización para la transición del estado fundamental y la del primer y

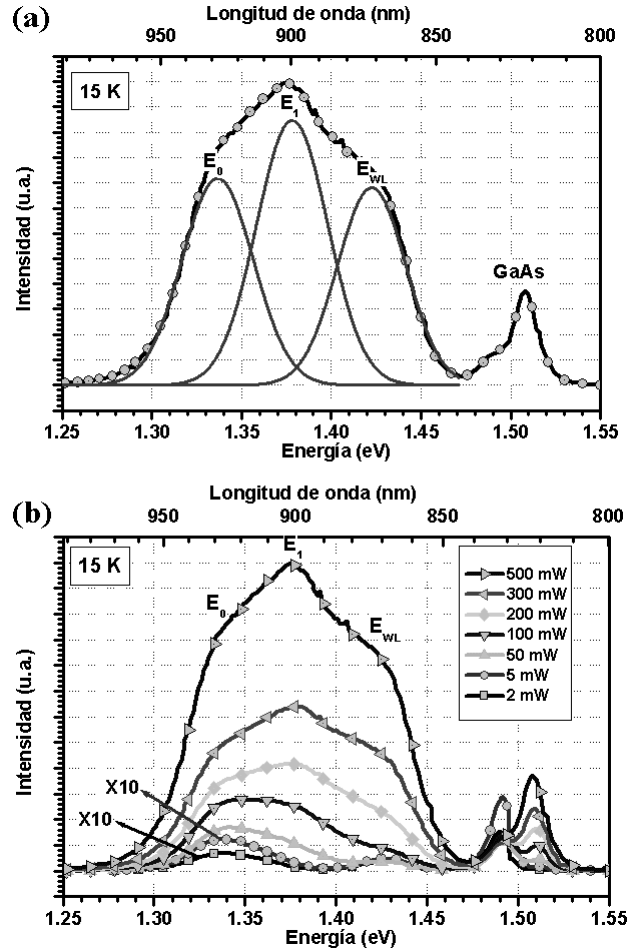


Figura 4.22: Espectros de PL a baja temperatura para una muestra de QRs optimizados. (a) $P_{exc}=500\text{mW}$ y ajuste mediante dos curvas Gaussianas de idéntica anchura para la emisión de E_0 y E_1 , más una curva adicional para el ajuste de la emisión de la capa de mojado (WL). (b) Evolución del espectro de PL al reducir la densidad de potencia de excitación desde 2mW hasta 500mW, donde se observa claramente el comportamiento de llenado de estados secuencial del conjunto de QRs.

único estado excitado es de 45 meV. Estos resultados demuestran la existencia de sólo dos estados de energía (S , P) para la BV de los QRs. Se observa también una intensidad de emisión alta de la capa de mojado (WL), y que también se ha ajustado mediante una curva Gaussiana. La fuerte contribución a la emisión óptica es debida a la disminución del número de estados (transiciones ópticas permitidas) accesibles para los portadores. Debido a la disminución del número de estados y a la degeneración finita de los mismos (2 y 4) el número de portadores confinados en los QRs en el estado estacionario de saturación es significativamente menor que en los QDs, por este motivo, la saturación de las distintas componentes del espectro de PL de los QRs se alcanza a potencias más bajas que para los QDs y la recombinación radiativa de portadores en la WL es mayor.

La evolución de la emisión de PL con la densidad de potencia de excitación muestra un claro comportamiento de llenado de estados que nos permite establecer con seguridad la correspondencia entre las componentes E_0 y E_1 con la emisión de PL del estado fundamental y primer estado excitado respectivamente⁴⁷. La energía de cuantización entre el estado fundamental y el primer estado excitado para los QRs es de 45 meV. El comportamiento de la intensidad integrada de las componentes de PL para QRs es similar al de los QDs (sección 4.4.4).

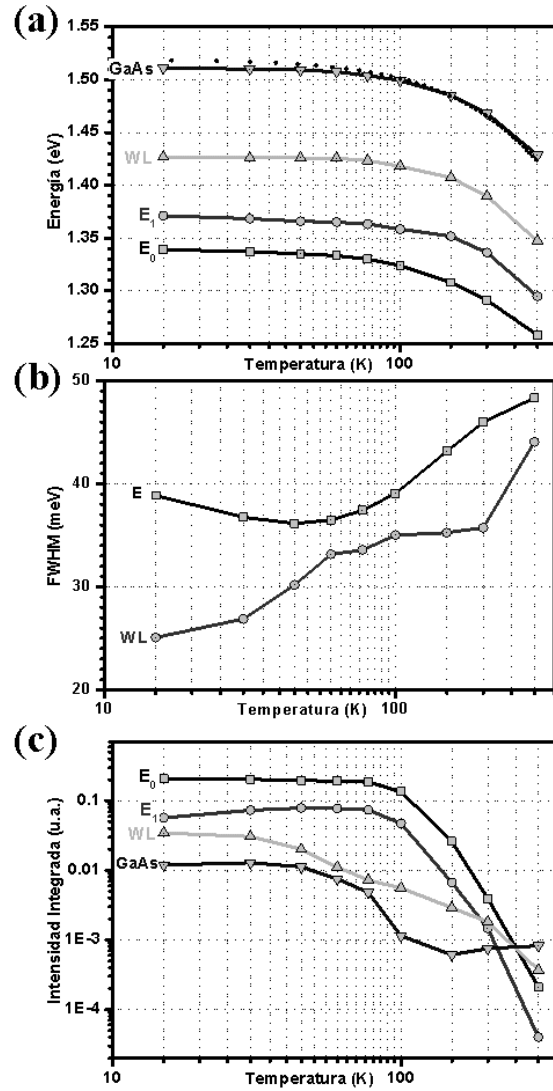


Figura 4.23: Evolución con la temperatura de los parámetros de las componentes Gaussianas E_0 , E_1 , WL y del GaAs intrínseco del ajuste de la emisión de PL a baja temperatura de una muestra de QRs. **(a)** Evolución del máximo de cada componente, la línea punteada indica la evolución teórica del Gap de GaAs. **(b)** Evolución de la anchura a media altura de las componentes E_0 y E_1 , idéntica para ambas. **(c)** Evolución de la intensidad integrada.

Mediante el ajuste de curvas Gaussianas y empleando una $P_{exc}=20\text{mW}$ es posible seguir la evolución de las transiciones E_0 y E_1 , así como de la capa de mojado (WL) y del GaAs intrínseco, con la temperatura. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 4.15. En la figura 4.15 (a) se muestra la evolución del máximo de energía de cada componente, así como la evolución teórica del Gap de GaAs. Las componentes E_0 y E_1 poseen la misma dependencia con la temperatura, hasta 300K, que la barrera de GaAs en la que están embebidos los QRs en un comportamiento similar al descrito para los QDs. En la figura 4.15 (b) se muestra la dependencia con la temperatura de la $FWHM$ empleada para ajustar tanto la componente E_0 como la E_1 y $FWHM$ de la WL . Ambas anchuras aumentan con la temperatura, siendo el cambio de un 25% para los QRs y de un 80% para la WL , entre 15 y 300K. Ambas presentan un comportamiento anómalo en el rango de temperaturas entre 50 y 100K que parecen estar correlacionadas entre sí, ya que para los QRs disminuye justo cuando para la WL aumenta. Como ya se comentó, este tipo de comportamiento anómalo parece estar originado en mecanismos de túnel entre nanoestructuras, mediado por la presencia de la capa de mojado; y por tanto es razonable que al estar los QRs rodeados por una aleación de InGaAs que interconecta a todos los QRs entre sí y al tener los QRs una energía de localización mucho menor que los QDs, la interacción con los fonones de la red sea mayor y por tanto la anchura de las transiciones presente mayores anomalías y cambios que la de los QDs. La evolución de la intensidad integrada (figura 4.15 (c)) para los QRs presenta una disminución abrupta para temperaturas mayores de 100K, y llega a disminuir varios ordenes de magnitud y a hacerse menor que la intensidad integrada de la capa de mojado o el GaAs intrínseco. Estos cambios evidencian la baja energía de localización y el bajo confinamiento cuántico lateral de este tipo de nanoestructuras, lo que hace de los QRs nanoestructuras poco adecuadas para su empleo en determinado tipo de dispositivos que funcionen a temperatura ambiente como láseres de diodo.

4.6 Modelo de formación de Anillos cuánticos

A partir de los resultados experimentales obtenidos, podemos proponer un modelo para la formación de anillos cuánticos mediante el proceso de recubrimiento parcial de puntos cuánticos de InAs con GaAs(001), así como de la obtención de QC o QM.

Algunos autores^{76,77}, han sugerido que durante el proceso de recubrimiento parcial, se produce una ruptura del equilibrio entre las diferentes componentes de la energía libre de superficie que origina una fuerza que eyecta el material que compone el QD original. Este fenómeno se conoce como “des-mojado” o *Dewetting* en inglés, y es un fenómeno que sólo se produce en líquidos. Existen evidencias experimentales⁷⁸ y teóricas⁷⁹ de que la tensión biaxial que presenta el InAs sobre GaAs(001) produce una mezcla de fases con In(InAs) líquido que “flota” sobre la superficie y no contribu-

ye a la tensión total acumulada, e InAs pseudomórficamente incorporado a la superficie de GaAs(001). Además se ha comprobado experimentalmente que la presencia de una fase de In(InAs) líquido sobre la superficie de GaAs(001) es independiente de la temperatura del sustrato en un rango de 170 a 520°C⁸⁰. El mecanismo que da origen a estas fases es la energía elástica⁷⁸, y por tanto, es de esperar que al recubrir parcialmente los QDs con GaAs, se comprima la base de los mismos y se induzca una tensión que se propaga hasta el ápice de los mismos, produciendo un cambio a la fase líquida que permite la eyección del In(InAs) por un mecanismo de Dewetting. Sin embargo este modelo se basa únicamente en consideraciones dinámicas, y no es capaz de explicar la dependencia de algunos de los resultados obtenidos con la cinética de los procesos durante el recubrimiento parcial. Para poder explicar todos los resultados obtenidos, debemos tener en cuenta no sólo los procesos de cambio de fase y Dewetting sino también los mecanismos que tienen lugar simultáneamente, de interdifusión de Ga-In (formación de aleaciones de InGaAs) y segregación-difusión de In(InAs) que tienen lugar durante el proceso de recubrimiento parcial. Mientras que los fenómenos de formación de fases líquidas de In(InAs) y de Dewetting son mecanismos independientes de la temperatura del sustrato, los mecanismos de interdifusión y aleación de In-Ga y de segregación y difusión de In(InAs) dependen fuertemente de la temperatura del sustrato⁸¹. La competición entre estos procesos a diferentes temperaturas del sustrato (T_{cap}) y velocidad de crecimiento de GaAs, permiten comprender la formación de las diferentes nanoestructuras presentadas en este trabajo. En el rango de temperaturas empleadas en este trabajo, de 470 a 530 °C, para realizar el proceso de recubrimiento parcial con 2nm de GaAs, los procesos de formación de aleaciones de InGaAs son más o menos idénticos, variando ligeramente la composición por los procesos de interdifusión de In-Ga, mayores a mayor temperatura; y la velocidad de formación de la aleación, menor a menor temperatura. Pero en general podemos afirmar que en todo el rango de temperaturas siempre se forma una aleación de InGaAs inmóvil en la base del QDs⁸². Por el contrario, la segregación del In(InAs) eyectado por el proceso de Dewetting depende fuertemente de la temperatura. A altas T_{cap} (530°C) y As_4 la difusión de In(InAs) es preferencial a lo largo de la dirección (1-10) y domina sobre la formación de aleaciones de InGaAs, con lo que obtenemos nanoestructuras alargadas del tipo QM. Si reducimos la temperatura hasta 500°C, disminuimos la difusión de In(InAs) y conforme se va eyectando el InAs del centro del QD original, da tiempo a que se forme una aleación de InGaAs inmóvil en los bordes del mismo, como la difusión sigue siendo preferencial a lo largo de la dirección (1-10) obtenemos nanoestructuras menos alargadas que las anteriores pero anisótropas todavía, y con una estructura tipo pico-valle-pico, puesto que el material eyectado se va acumulando en los laterales del QD original. Si reducimos aun más la temperatura hasta 470°C y empleamos As_2 , disminuimos aun más los procesos de segregación que son ahora más isotropos, con lo que la formación de la aleación de InGaAs inmóvil en el borde del QD original y el proceso de Dewetting y difusión del In(InAs) tiene lugar en condiciones más próximas al equilibrio e isotropas a lo largo de las direcciones (1-10) y (110).

4.7 Conclusiones

A lo largo de este capítulo se han presentado los resultados sobre la fabricación mediante MBE de nanoestructuras autoensambladas de InAs sobre GaAs(001) del tipo punto cuántico. Los resultados obtenidos se pueden resumir como sigue:

- Se ha realizado un estudio intensivo de cómo influyen los parámetros de crecimiento empleados durante el proceso de autoensamblado de los QDs, concluyendo que es posible obtener distribuciones uniformes ($<12\%$) de QDs de gran tamaño ($60 \times 10 \text{ nm}$) y baja energía de emisión óptica para el estado fundamental (1 eV a temperatura ambiente), empleando altas temperaturas del sustrato (530°C) y bajas presiones de As_2 ($1.5 \times 10^{-6} \text{ torr}$).
- Se ha demostrado cómo es posible sintonizar la emisión óptica del estado fundamental de estos QDs hacia el azul, empleando para ello un recubrimiento parcial de 2 nm de GaAs, bajo diferentes condiciones de crecimiento.
- Para una temperatura del sustrato de 470°C y un flujo de As_2 se obtienen anillos cuánticos tras el proceso de recubrimiento parcial con 2 nm de GaAs. Estos QRs están formados por un núcleo rico en composición de InAs con forma anular y una depresión en el centro sin que llegue a abrirse un agujero, morfología que se mantiene una vez embebidos en una matriz de GaAs.
- Los procesos de formación de QRs a partir de QDs mediante un proceso de recubrimiento parcial se han explicado como un proceso de competición entre los mecanismos de Dewetting, segregación de In(InAs) e interdifusión y aleación de In-Ga.
- Además, se ha puesto de manifiesto la importancia crucial que tiene conocer las condiciones y parámetros de crecimiento empleados durante el proceso de autoensamblado de los puntos cuánticos y su posterior recubrimiento total o parcial con capas de GaAs, para poder comprender y simular con precisión su morfología, composición, emisión óptica y propiedades de confinamiento cuántico.

4.8 Bibliografía

- ¹ Chu L, Arzberger M, Bohm G y Abstreiter G. "Influence of growth conditions on the photo luminescence of self-assembled InAs/GaAs quantum dots". **J. Appl. Phys.** **85** (4), 2355 (1999).
- ² Wojs A, Hawrylak P, Fafard S y Jacak L. "Electronic structure and magneto-optics of self-assembled quantum dots". **Phys. Rev. B.** **54** (8), 5604 (1996).
- ³ J. Benito Alén Millán. "Espectroscopia óptica confocal aplicada al estudio de cajas cuánticas aisladas de Arseniuro de Indio (InAs)". **Tesis doctoral presentada en el Departamento de Física Aplicada y Electromagnetismo de la Universitat de Valencia.** (2004).
- ⁴ J. I. Climente, J. Planelles, M. Pi y F. Malet. "Magnetic-field dependence of hole levels in self-assembled InGaAs quantum dots". **Phys. Rev. B** **72**, 233305 (2005).
- ⁵ D. Bimberg, M. Grundmann, N.N. Ledentsov, "Quantum Dot Heterostructures", **John Wiley & sons Ltd.** (1999), ISBN 0-471-97388-2
- ⁶ R. J. Warburton, B. T. Miller, C. S. Durr, C. Bodefeld, K. Karrai, J. P. Kotthaus, G. Medeiros-Ribeiro, P. M. Petroff y S. Huant. "Coulomb interactions in small charge-tunable quantum dots: A simple model". **Phys. Rev. B** **58** (24), 16221 (1998).
- ⁷ M. Bayer, O. Stern, P. Hawrylak, S. Fafard y A. Forchel. "Hidden symmetries in the energy levels of excitonic 'artificial atoms'". **Nature** **405**, 923 (2000).
- ⁸ Wojs A, Hawrylak P, Fafard S y Jacak L. "Theory of luminescence from highly excited self-assembled quantum dots". **Physica E** **2** (1-4), 603 (1998).
- ⁹ S. Raymond, S. Fafard, P. J. Poole, A. Wojs, P. Hawrylak, S. Charbonneau, D. Leonard, R. Leon, P. M. Petroff, y J. L. Merz. "State filling and time-resolved photoluminescence of excited states in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ self-assembled quantum dots". **Phys. Rev. B.** **54**(16), 11548 (1996)
- ¹⁰ R. J. Warburton, C. S. Durr, K. Karrai, J. P. Kotthaus, G. Medeiros-Ribeiro, y P. M. Petroff. "Charged Excitons in Self-Assembled Semiconductor Quantum Dots". **Phys. Rev. Lett.** **79**, 5282 (1997).
- ¹¹ Shun-Jen Cheng,* Weidong Sheng, y Pawel Hawrylak. "Theory of excitonic artificial atoms: InGaAs/GaAs quantum dots in strong magnetic fields". **Phys. Rev. B** **68**, 235330 (2003)
- ¹² S. Raymond, S. Studenikin, A. Sachrajda, Z. Wasilewski, S. J. Cheng, W. Sheng, P. Hawrylak, A. Babinski, M. Potemski, G. Ortner y M. Bayer. "Excitonic Energy Shell Structure of Self-Assembled InGaAs/GaAs Quantum Dots". **Phys. Rev. Lett.** **92** (18), 187402 (2004).
- ¹³ R. J. Warburton, C. Schäfflein, D. Haft, F. Bickel, A. Lorke, K. Karrai, J. M. Garcia, W. Schoenfeld y P. M. Petroff. "Optical emission from a charge-tunable quantum ring". **Nature** **405**, 926 (2000).
- ¹⁴ Dieter Bimberg, "Quantum dots for lasers, amplifiers and computing". **J. Phys. D: Appl. Phys.** **38**, 2055 (2005)
- ¹⁵ M. B. Ward, O. Z. Karimov, D. C. Unitt, Z. L. Yuan, P. See, D. G. Gevaux, A. J. Shields, P. Atkinson y D. A. Ritchie, "On demand single photon source for 1.3 μm telecom fiber" **Appl. Phys. Lett.** **86**, 201111 (2005).

- ¹⁶ A. J. Shields, R. M. Stevenson, R. M. Thompson, M. B. Ward, Z. Yuan, B. E. Kardynal, P. See, I. Farrer, C. Lobo, K. Cooper, y D. A. Ritchie. “Self-assembled quantum dots as a source of single photons and photon pairs”. **Phys. Stat. Sol. B** **238** (2), 353 (2003)
- ¹⁷ Badolato A, Hennessy K, Atature M, Dreiser J, Hu E, Petroff PM, Imamoglu A. “Deterministic coupling of single quantum dots to single nanocavity modes”. **Science** **308**(5725), 1122 (2005).
- ¹⁸ O. G. Schmidt, S. Kiravittaya, Y. Nakamura, H. Heidemeyer, R. Songmuang, C. Müller, N. Y. Jin-Phillipp, K. Eberl, H. Wawra, S. Christiansen, H. Gräbeldinger, and H. Schweizer. “Self-assembled semiconductor nanostructures: climbing up the ladder of order”. **Surface Science** **514**, 10 (2002).
- ¹⁹ Schmidt, K. H.; Medeiros-Ribeiro, G.; Kunze, U.; Abstreiter, G.; Hagn, M.; Petroff, P. M. “Size distribution of coherently strained InAs quantum dots”. **J. Appl. Phys.** **84** (8). 4268 (1998)
- ²⁰ B. Alloing, C. Zinoni, V. Zwiller, L. H. Li, C. Monat, M. Gobet, T. Buchs, A. Fiore, E. Pelucchi, y E. Kapon. “Growth and characterization of single quantum dots emitting at 1300 nm”. **Appl. Phys. Lett.** **86**, 101908 (2005).
- ²¹ J. M. Ripalda, D. Granados, Y. González, A. M. Sánchez, S. I. Molina, y J. M. García. “Room temperature emission at 1.6 μm from InGaAs quantum dots capped with GaAsSb”. **Appl. Phys. Lett.** **87**, 202108 (2005)
- ²² Ch. Heyn. “Critical coverage for strain-induced formation of InAs quantum dots”. **Phys. Rev. B** **64**, 165306 (2001)
- ²³ Hao Lee, Roger Lowe-Webb, Weidong Yang, y Peter C. Sercel. “Determination of the shape of self-organized InAs/GaAs quantum dots by reflection high energy electron diffraction”. **Appl. Phys. Lett.** **72** (7), 812 (1998).
- ²⁴ M. C. Xu, Y. Temko, T. Suzuki, y K. Jacobia. “Shape transition of InAs quantum dots on GaAs(001)”. **J. Appl. Phys.** **98**, 083525 (2005).
- ²⁵ S. Fafard, Z. R. Wasilewski, C. Ni. Allen, D. Picard, M. Spanner, J. P. McCaffrey, y P. G. Piva. “Manipulating the energy levels of semiconductor quantum dots”. **Phys. Rev. B** **59** (23), 15368 (1999).
- ²⁶ Takashi Hanada, Bon-Heun Koo, Hirofumi Totsuka, y Takafumi Yao. “Anisotropic shape of self-assembled InAs quantum dots: Refraction effect on spot shape of reflection high-energy electron diffraction”. **Phys. Rev. B** **64**, 165307 (2001).
- ²⁷ R. Heitz, T. R. Ramachandran, A. Kalburge, Q. Xie, I. Mukhametzhanov, P. Chen, and A. Madhukar. “Observation of Reentrant 2D to 3D Morphology Transition in Highly Strained Epitaxy: InAs on GaAs”. **Phys. Rev. Lett.** **78**, 4071 (1997).
- ²⁸ Michael Yakimov, Vadim Tokranov, Gabriel Agnello, Jobert van Eisdén, and Serge Okt Yabursky. “In situ monitoring of formation of InAs quantum dots and overgrowth by GaAs or AlAs”. **J. Vac. Sci. Technol. B.** **23**(3), 1221 (2005).
- ²⁹ C. Priester y M. Lannoo. “Origin of Self-Assembled Quantum Dots in Highly Mismatched Heteroepitaxy”. **Phys. Rev. Lett.** **75**, 93 (1995).
- ³⁰ D. Leonard, K. Pond, y P. M. Petroff. “Critical layer thickness for self-assembled InAs islands on GaAs”. **Phys. Rev. B** **50**, 11687 (1994).
- ³¹ Gilberto Medeiros Ribeiro. “Crescimento e Espectroscopia de pontos quânticos de InAs”. **Tesis doctoral presentada en la Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciencias Exatas, Departamento de Física.**
- ³² I. Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke, y J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, J. M. García y P. M. Petroff. “Nanometer-Scale Resolution of Strain and Interdiffusion in Self-Assembled InAs/GaAs Quantum Dots”. **Phys. Rev. Lett.** **85**, 1694 (2000).

-
- ³³ P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G. R. Bell, B. A. Joyce y T. S. Jones. “Composition of InAs quantum dots on GaAs(001): Direct evidence for (In,Ga)As alloying”. **Phys. Rev. B** **58**, R15981 (1998)
- ³⁴ D. Jorge Hernando García. “Crecimiento por MBE, fabricación y caracterización de detectores de infrarrojos de pozo cuántico de InGaAs/GaAs”. Tesis Doctoral presentada en la Escuela Técnica de Superior de Ingenieros de Telecomunicación de la Universidad Politécnica de Madrid, (2002).
- ³⁵ Belk J.G.; McConville C.F.; Sudijono J.L.; Jones T.S. y Joyce B.A. “Surface alloying at InAs-GaAs interfaces grown on (001) surfaces by molecular beam epitaxy”. **Surface Science** **387(1)**, 213 (1997).
- ³⁶ G. Costantini, A. Rastelli, C. Manzano,* P. Acosta-Díaz, R. Songmuang, G. Katsaros, O. G. Schmidt, and K. Kern. “Interplay between Thermodynamics and Kinetics in the Capping of InAs/GaAs(001) Quantum Dots”. **Phys. Rev. Lett.** **96**, 226106 (2006).
- ³⁷ Warren Wu, John R. Tucker, Glenn S. Solomon y James S. Harris, Jr.. “Atom-resolved scanning tunneling microscopy of vertically ordered InAs quantum dots”. **Appl. Phys. Lett.** **71 (8)**, 1083 (1997).
- ³⁸ D. M. Bruls, P. M. Koenraad, H. W. M. Salemink, J. H. Wolter, M. Hopkinson, y M. S. Skolnick. “Stacked low-growth-rate InAs quantum dots studied at the atomic level by cross-sectional scanning tunneling microscopy”. **Appl. Phys. Lett.** **82 (21)**, 3758 (2003).
- ³⁹ P. Offermans, P. M. Koenraad, J. H. Wolter, K. Pierz, M. Roy y P. A. Maksym. “Atomic-scale structure and photoluminescence of InAs quantum dots in GaAs and AlAs”. **Phys. Rev. B** **72**, 165332 (2005).
- ⁴⁰ M. J. da Silva, A. A. Quivy, S. Martini, T. E. Lamas, E. C. F. da Silva, y J. R. Leite. “In As/GaAs quantum dots optically active at 1.5 μm ”. **Appl. Phys. Lett.** **82 (16)**, 2646 (2003).
- ⁴¹ J. M. García J. P. Silveira, y F. Briones. “Strain relaxation and segregation effects during self-assembled InAs quantum dots formation on GaAs(001)”. **Appl. Phys. Lett.** **77 (3)**, 409 (2003).
- ⁴² D. J. Bottomley. “The physical origin of InAs quantum dots on GaAs(001)”. **Appl. Phys. Lett.** **72 (7)**, 783 (1998).
- ⁴³ P. Offermans, P. M. Koenraad, R. Nötzel, J. H. Wolter y K. Pierz. “Formation of InAs wetting layers studied by cross-sectional scanning tunneling microscopy”. **Appl. Phys. Lett.** **87**, 111903 (2005).
- ⁴⁴ Riel B.J. Hinzer K.; Moisa S.; Fraser J.; Finnie P.; Piercy P.; Fafard S. y Wasilewski Z.R. “InAs/GaAs(100) self-assembled quantum dots: arsenic pressure and capping effects”. **J. Crystal Growth** **236**, 145 (2002).
- ⁴⁵ S. Fafard, Z. R. Wasilewski, y M. Spanner. “Evolution of the energy levels in quantum dot ensembles with different densities”. **Appl. Phys. Lett.** **75(13)**, 1866 (1999).
- ⁴⁶ B. Alloing, C. Zinoni, V. Zwiller, L. H. Li, C. Monat, M. Gobet, G. Buchs, A. Fiore, E. Pelucchi y E. Kapon. “Growth and characterization of single quantum dots emitting at 1300 nm”. **Appl. Phys. Lett.** **86**, 101908 (2005).
- ⁴⁷ S. Raymond, X. Guo, J. L. Merz, f y S. Fafard. “Excited-state radiative lifetimes in self-assembled quantum dots obtained from state-filling spectroscopy”. **Phys. Rev. B** **59**, 7624 (1999).
- ⁴⁸ P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G. R. Bell, T. S. Jones, S. Malik, D. Childs y R. Murray. “Effect of growth rate on the size, composition, and optical properties of InAs/GaAs quantum dots grown by molecular-beam epitaxy”. **Phys. Rev. B** **62**, 10891 (2000).
- ⁴⁹ G. Costantini, C. Manzano, R. Songmuang, O. G. Schmidt, y K. CERN. “InAs/GaAs(001) quantum dots close to thermodynamic equilibrium”. **Appl. Phys. Lett.** **82 (19)**, 3194 (2003).

-
- ⁵⁰ David Fuster. “Crecimiento y caracterización de hilos cuánticos de Arseniuro de Indio sobre sustratos de Fosfuro de Indio (InAs/InP)”. **Tesis doctoral presentada en el Instituto de Ciencias de Materiales de la Universidad de Valencia**. (Dic. 2005).
- ⁵¹ <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/>
- ⁵² L. Brusaferrì, S. Sanguinetti, E. Grilli, M. Guzzi, A. Bignazzi, F. Bogani, L. Carraresi, and M. Colocci, A. Bosacchi, P. Frigeri, y S. Franchi. “Thermally activated carrier transfer and luminescence line shape in self-organized InAs quantum dots”. **Appl. Phys. Lett.** **69** (22), 3354 (1996).
- ⁵³ G. Ortner, M. Schwab, M. Bayer, R. Pässler, S. Fafard, Z. Wasilewski, P. Hawrylak y A. Forchel. “Temperature dependence of the excitonic band gap in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ self-assembled quantum dots”. **Phys. Rev. B** **72**, 085328 (2005).
- ⁵⁴ S. Sanguinetti, T. Mano, M. Oshima, T. Tateno, M. Wakaki, y N. Koguchi. **Appl. Phys. Lett.** **81** (16), 3067 (2002).
- ⁵⁵ S. Fafard, S. Raymond, G. Wang, R. Leon, D. Leonard, S. Charbonneau, J.L. Merz, P.M. Petroff, J.E. Bowers. “Temperature effects on the radiative recombination in self-assembled quantum dots”. **Surface Science** **361/362**, 778 (1996).
- ⁵⁶ I. Kegel, T. H. Metzger, A. Lorke, J. Peisl, J. Stangl, G. Bauer, K. Nordlund. “Determination of strain fields and composition of self-organized quantum dots using x-ray diffraction”. **Phys. Rev. B** **63**, 035318 (2001).
- ⁵⁷ J. M. García, G. Medeiros-Ribeiro, K. Schmidt, T. Ngo, J. L. Feng, A. Lorke, J. Kotthaus, y P. M. Petroff. “Intermixing and shape changes during the formation of InAs self-assembled quantum dots”. **Appl. Phys. Lett.** **71** (14), 2014 (1997).
- ⁵⁸ Brian D. Gerardot, Stefan Strauf, Michiel J. A. de Dood, Andrey M. Bychkov, Antonio Badolato, Kevin Hennessy, Evelyn L. Hu, Dirk Bouwmeester, y Pierre M. Petroff. “Photon Statistics from Coupled Quantum Dots”. **Phys. Rev. Lett.** **95**, 137403 (2005).
- ⁵⁹ R.J. Warburton, C. Schaflein, D. Haft, F. Bickel, A. Lorke, K. Karrai, J.M. García, W. Schoenfeld, P.M. Petroff, “Optical emission from single, charge-tunable quantum rings”, “**Nature** **405**, 926 (2000).
- ⁶⁰ A. O. Govorov, S. E. Ulloa, K. Karrai, R. J. Warburton. “Polarized excitons in nanorings and the optical Aharonov-Bohm effect”. **Phys. Rev. B** **66**, 081309 (2002).
- ⁶¹ Alexander van Oudenaarden, Michel H. Devoret, Yu. V. Nazarov & J. E. Mooij. “Magnetoelectric Aharonov-Bohm effect in metal rings”. **Nature** **391**, 768 (1998)
- ⁶² J. I. Climente, y J. Planelles. “Far-infrared absorption of vertically coupled self-assembled quantum rings”. **Phys. Rev. B** **72**, 155322 (2005).
- ⁶³ Lorke A, Luyken R J, Govorov A O, Kotthaus J, García y Petroff P M. “Spectroscopy of nanoscopic semiconductor rings”. **Phys. Rev. Lett.** **84**, 2223 (2000).
- ⁶⁴ Shu-Shen Li y Jian-Bai Xia. “Valence band structures of the InAs/GaAs quantum ring”. **J. Appl. Phys.** **91**(5), 3227 (2002).
- ⁶⁵ Voskoboynikov, O. y Lee, C. P.. “Magnetization and magnetic susceptibility of InAs nanorings”. **Physica E**, **20**(3-4), 278 (2004).
- ⁶⁶ J. I. Climente, J. Planelles y W. Jaskolski. “Magnetooptical transitions in nanoscopic rings”. **Phys. Rev. B** **68**, 075307 (2003).
- ⁶⁷ L. G. G. V. Dias da Silva, S. E. Ulloa, y A. O. Govorov. “Impurity effects on the Aharonov-Bohm optical signatures of neutral quantum-ring magnetoexciton”. **Phys. Rev. B** **68**, 155318 (2004).
- ⁶⁸ Jeong-Sik Lee, Hong-Wen Ren, Shigeo Sugou, y Yasuaki Masumoto. “InGaAs quantum dot intermixing and evaporation in GaAs capping layer growth”. **J. Appl. Phys.** **84**(12), 6686 (1998).

-
- ⁶⁹ Fariba Ferdos, Shumin Wang, Yongqiang Wei, Anders Larsson, Mahdad Sadeghi, Qingxiang Zhao. "Influence of a thin GaAs cap layer on structural and optical properties of InAs quantum dots". **Appl. Phys. Lett.** **81** (7), 1195 (2002).
- ⁷⁰ R. Songmuang*, S. Kiravittaya y O.G. Schmidt. "Shape evolution of InAs quantum dots during overgrowth" **J. Crystal Growth** **249**, 416 (2002).
- ⁷¹ T.Raz, D.Ritter, and G.Bahir, "Formation of InAs self-assembled quantum rings on InP" **Appl. Phys. Lett.** **82**, 1706 (2003).
- ⁷² Daniel Granados and Jorge M García. "InGaAs self-assembled quantum ring formation by molecular beam epitaxy". **Appl. Phys. Lett.** **82** (15), 2401 (2003).
- ⁷³ BC Lee y CP Lee. "Formation of semiconductor quantum rings using GaAs/AlAs partially capped layers". **Nanotechnology** (15), 848 (2004)
- ⁷⁴ I. Kamiya, I. Tanaka, and I. Sakaki, **J. Cryst. Growth** **201**, 1146 (1999).
- ⁷⁵ P. Offermans, P. M. Koenraad, J. H. Wolter, D. Granados, J. M. García, V. M. Fomin, V. N. Gladilin, y J. T. Devreese. "Atomic-scale structure of self-assembled In_xGa_{1-x}As quantum rings in GaAs". **Appl. Phys. Lett.** **87**, 131902 (2005).
- ⁷⁶ A. Lorke, R. Blossey, J. M. García, M. Bichler, y G. Abstreiter. **Mater. Sci. Eng., B** **88**, 225 (2002).
- ⁷⁷ R. Blossey y A. Lorke, **Phys. Rev. E** **65**, 021603 (2002).
- ⁷⁸ J. M. García, J. Silveira, y F. Briones, **Appl. Phys. Lett.** **77**, 409 (2000).
- ⁷⁹ D. Bottomley, **Appl. Phys. Lett.** **80**, 4747 (2002).
- ⁸⁰ J. Silveira, J. M. García, and F. Briones, **J. Cryst. Growth** **227–228**, 995 (2001).
- ⁸¹ P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G. R. Bell, B. A. Joyce, y T. S. Jones, **Phys. Rev. B** **58**, R15981 (1998).
- ⁸² A. Lorke, R. J. Luyken, J. M. García, and P. M. Petroff, **Jpn. J. Appl. Phys., Part 1** **40**, 1857 (2001).

5 Apilamiento de capas con anillos cuánticos de InAs sobre GaAs(001)

5.1 Introducción

Una vez demostrada y comprendida la posibilidad de obtener anillos cuánticos mediante un recubrimiento parcial de 2nm de GaAs de conjuntos de QDs de InAs sobre GaAs (001), pasamos a realizar un estudio sobre las propiedades de capas apiladas de QRs. Algunos autores han puesto de manifiesto las interesantes diferencias tanto en las propiedades ópticas como en las propiedades de confinamiento cuántico entre QDs y QRs. *Petterson et Al.* han encontrado una fuerza de oscilador para la transición del estado fundamental (E_o) tres veces más grande para QRs que para QDs¹. *Warburton et Al.* han presentado evidencias de que el momento dipolar permanente en los QRs es tres veces más grande y de signo opuesto al momento dipolar permanente encontrado en QDs². *Lorke et Al.* han demostrado que en presencia de un campo magnético de suficiente intensidad (15T), el estado fundamental con momento angular cero, transita a un estado con momento angular uno, demostrando así la geometría anular del potencial de confinamiento en QRs³. La geometría no trivial de este tipo de nanoestructuras, unida a la posibilidad de cierto control sobre la posición de los niveles energéticos, la fuerza de oscilador, la polarizabilidad, o algunas propiedades magnéticas como la variación de momento angular del estado fundamental, hacen de los QRs candidatos muy interesantes para ser implementados en dispositivos con nuevas propiedades. El uso de capas apiladas en el caso de dispositivos láser es esencial, pues está demostrado que emplear capas apiladas de nanoestructuras en la región activa de estos dispositivos aumenta la eficiencia cuántica y reduce los efectos de saturación de

la ganancia⁴. En el caso particular de los QRs, emplear capas apiladas es incluso más importante que en el caso de los QDs, puesto que las grandes dimensiones laterales de los anillos, 100x85nm según el AFM a lo largo de las direcciones (1-10) y (110) respectivamente, requiere conjuntos de baja densidad, entorno a 5×10^{-9} QRs/cm² para evitar problemas de solapamiento entre nanoestructuras que reducirían los beneficios propios de emplear estas nanoestructuras en la zona activa de los dispositivos. Además de los efectos beneficiosos que supone aumentar la cantidad de material activo, empleando capas apiladas de nanoestructuras, para dispositivos tipo láser o fotodetectores, el acoplamiento electrónico y el ordenamiento vertical entre nanoestructuras de diferentes capas podría resultar beneficioso/perjudicial para el desarrollo de algunos tipos de dispositivos como memorias ópticas, dispositivos para la computación cuántica, dispositivos fotónicos como membranas con gap fotónico, o acoplo de estados de las nanoestructuras con los modos de cavidades resonantes.^{5, 6, 7, 8} Por todo ello, resulta interesante realizar un estudio sobre la posibilidad de apilar varias capas de QRs.

En este capítulo se presenta los resultados experimentales concernientes al estudio de muestras con tres capas apiladas de QRs, separadas por capas espaciadoras de GaAs de diferente espesor. Este trabajo es fruto de una colaboración interna en el IMM con la Dra. M.L. Dotor y F. Suárez establecida con el fin de desarrollar un láser de diodo con tres capas apiladas de QRs en la zona activa. La optimización de las capas apiladas de QRs y la fabricación de la estructura Láser forman parte del trabajo desarrollado durante esta tesis, mientras que F. Suárez realizó los procesos de tecnología y caracterizó las propiedades electro-ópticas de los diodos láser resultantes como parte de su proyecto de Tesis, los resultados de esta colaboración pueden encontrarse en la referencia⁹.

El objetivo principal de este capítulo no es tanto un estudio detallado de la morfología y propiedades electrónicas de las capas apiladas, sino determinar si es posible desarrollar capas apiladas de QRs, siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 1, de fabricar QDs y recubrirlos parcialmente para obtener QRs. Para implementar estas capas apiladas en un diodo láser, el objetivo es determinar el espaciador de GaAs óptimo para que las propiedades ópticas y morfológicas del conjunto de capas apiladas sea lo más próximo posible a las de una capa simple. Los efectos de ordenamiento vertical, consecuencia de la propagación del campo de tensiones y las segregación de In entre las diferentes capas se estudiarán con menor detalle. Para realizar el estudio se han empleado las técnicas de AFM, PL y XTEM.

5.2 Descripción de la estructura y crecimiento de las muestras

Para el estudio de capas apiladas de QRs con diferentes espesores para la capa espaciadora de GaAs, se fabricaron mediante MBE dos series de muestras con tres capas de QRs en todas las muestras. Una serie para la caracterización mediante AFM

de la superficie de la tercera capa apilada y otra serie de muestras con las capas embebidas en una matriz de GaAs para su estudio mediante PL a baja temperatura y XTEM. Las diferentes regiones de cada muestra y los QRs se fabricaron empleando las mismas condiciones descritas en el capítulo 1 (sección 4.2, página 8; y sección 4.5, página 8). La estructura de las muestras se presenta en la figura 5.1.

Para el estudio mediante AFM se fabricaron seis muestras con tres capas de QRs separadas por una capa espaciadora de GaAs (figura 5.1 (a)) con un espesor nominal de $d(\text{GaAs})=1.5, 3, 4.5, 6, 10$ y 14 nm, dejando la última capa de QRs (que denominaremos tercera) sin recubrir con GaAs para estudiar la morfología de los QRs. Para el estudio mediante PL y sección transversal se fabricó una serie de muestras idéntica a la serie de AFM, pero recubriendo completamente la última capa de QRs. Todo la estructura está embebida entre dos superredes de AlAs/GaAs (figura 5.1 (b)). En todas las muestras se empleó un espesor de 2 nm de GaAs como recubrimiento parcial de los QDs para obtener QRs. La temperatura del sustrato durante crecimiento de las capas espaciadoras de GaAs se mantuvo constante e igual a la temperatura en la que se deposita el recubrimiento parcial, $T_{cap}=470^\circ\text{C}$. con el fin de reducir los efectos de “disolución” de los QRs y de segregación de In(InAs) entre las diferentes capas. Una vez depositada la capa espaciadora de GaAs se incrementaba la temperatura del sustrato hasta la temperatura óptima para obtener QDs con las propiedades necesarias. ($T_s=530^\circ\text{C}$). Toda la estructura de las capas apiladas (QRs + $d(\text{GaAs})$) se fabrica-

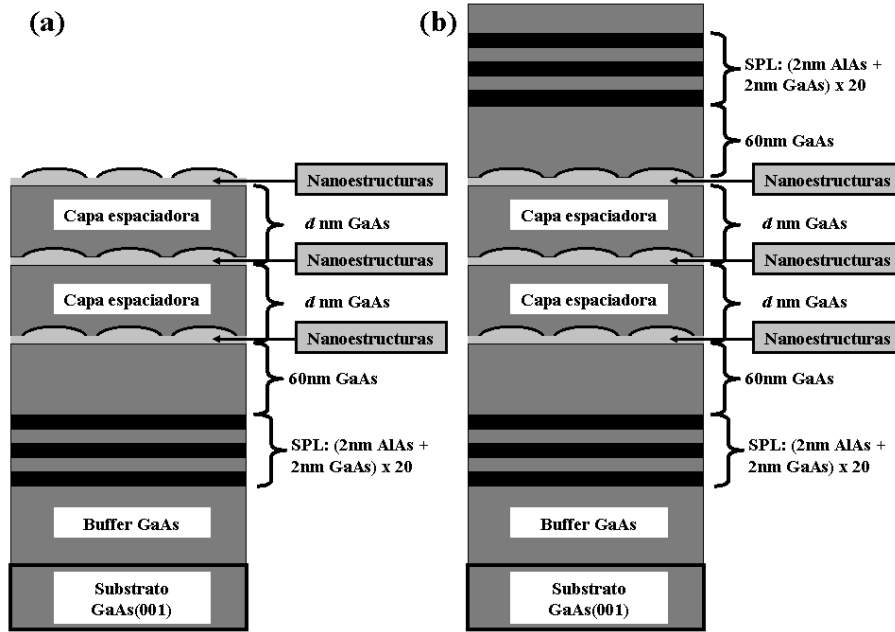


Figura 5.1: Esquema de la estructura de las muestras con capas apiladas de QRs empleadas en este capítulo para el estudio mediante de: (a) AFM de la última capa de QRs y (b) la emisión de PL a baja temperatura y morfología en sección transversal de XTEM de las capas apiladas embebidas en una matriz de GaAs.

ron empleando As_2 . El espesor nominal de $d(\text{GaAs})$ está calculado con respecto a la superficie de la primera capa de QRs a la superficie donde tiene lugar el proceso de los de autoensamblado de los QDs (deposición de InAs) que se emplearán para obtener los QR. Esto significa que entre la superficie donde se autoensamblaron los QDs de la primera capa, y la superficie donde se autoensamblaron los QDs de las siguientes capas, hay una espesor nominal total de $d_{\text{total}} = [d(\text{GaAs}) + 2] (n-1) \text{ nm}$, donde $n=1$ corresponde a la primera capa, $n=2$ a la segunda, y $n=3$ a la tercera y última capa de QRs depositada.

En cada capa, los QRs se obtuvieron empleando la mínima cantidad de InAs necesaria para observar la transición $2\text{D} \rightarrow 3\text{D}$ en el RHEED durante el proceso de autoensamblado de los QDs (θ_c). Mientras que $\theta_c = 1.65\text{MC}$ para la primera capa en todas las muestras, en las muestras con espaciadores $d(\text{GaAs}) = 1.5, 3$ y 4.5 nm el recu-

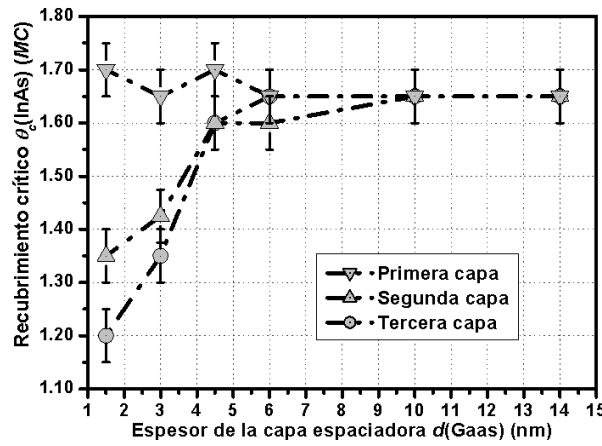


Figura 5.2: Recubrimiento crítico de InAs necesario para obtener puntos cuánticos con los que formar anillos cuánticos en cada capa en función del espesor nominal de GaAs entre las capas de cada muestra estudiada. Cada capa espaciadora corresponde a una muestra.

brimiento crítico de la segunda y tercera capa era significativamente menor ($\sim 1.35\text{MC}$). Este efecto se ha sido observado por otros autores en el estudio de capas apiladas de QDs, ha sido atribuido a los procesos de segregación de In entre las capas apiladas y a la propagación de campos de tensiones inducidos por las capas de QDs ya enteradas sobre las superficie de las capas subsiguientes^{10,11,12}.

Para $d(\text{GaAs}) > 4.5 \text{ nm}$ el recubrimiento crítico es aproximadamente 1.65MC para todas las capas apiladas. El comportamiento del

recubrimiento crítico de cada capa en función de la capa espaciadora se representa en la figura 5.2, se aprecia claramente como para un espesor $d(\text{GaAs}) > 5 \text{ nm}$ los efectos de segregación de In y de propagación del campo de tensiones dejan de tener influencia sobre el recubrimiento crítico necesario para obtener QDs con los que formar los QRs de cada capa. En la sección siguiente se presentan los resultados del estudio sobre la morfología de la última capa ($n=3$) de QRs y la emisión óptica de las muestras con tres capa de QRs embebidas en una matriz de GaAs; en función de $d(\text{GaAs})$.

5.3 Resultados de PL y AFM

En la figura 5.3 (a) se presentan los resultados la caracterización morfológica mediante AFM de una única capa de QDs, con una altura de $h=11\pm 2\text{nm}$ y un diámetro a lo largo de la dirección (1-10) $d=45\pm 7\text{nm}$ y una densidad aproximada de $1\times 10^{10}\text{QD}/\text{cm}^2$. La figura 5.3 (b) muestra los QRs obtenidos a partir del un conjunto de QDs similar al de la figura (a). La densidad de este conjunto de QRs es de $9\times 10^9\text{QRs}/\text{cm}^2$, mostrando una eficiencia de transformación $\text{QD}\rightarrow\text{QR}$ próxima a la unidad. Los QRs obtenidos para una única capa tienen unas dimensiones de $h=1\pm 0.1\text{nm}$, un diámetro externo $d_{\text{ext}}=100\pm 7\text{nm}$ y un diámetro interno $d_{\text{int}}=20\pm 5\text{nm}$. En las figura

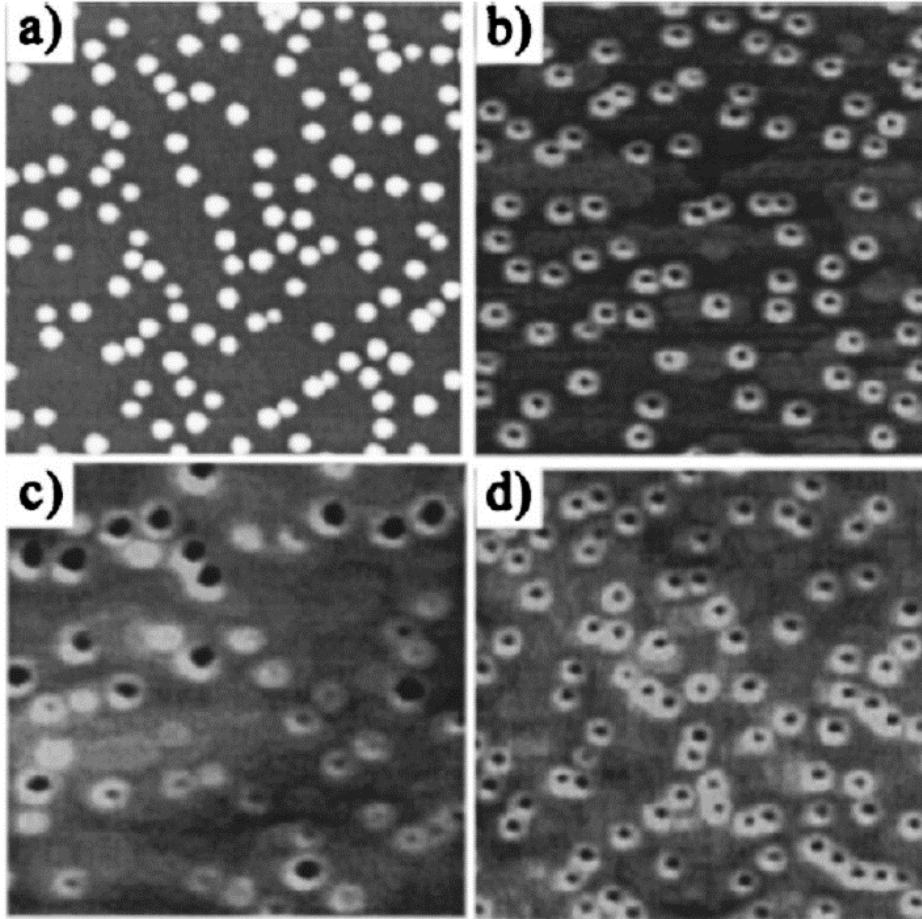


Figura 5.3: Imágenes de AFM de $1\times 1\ \mu\text{m}^2$ de muestras con una única capa de (a) puntos cuánticos de InAs sobre GaAs(001), (b) anillos cuánticos; y de la capa superior de tres capas apiladas de anillos cuánticos separadas entre sí por una capa espaciadora de GaAs con un espesor nominal de (c) 3nm y (d) 6nm. Todas las imágenes tienen la misma escala de colores para la componente Z (altura), por lo que los puntos cuánticos aparecen saturados. La descripción de las alturas se realiza en el texto.

5.3 (c) y (d) se presentan los resultados de la caracterización morfológica de la última capa de tres capas de QRs apiladas, con $d(\text{GaAs})=3$ y 6 nm respectivamente. Para la muestra con un espaciador de 1.5nm se encontró una disminución muy abrupta de la densidad de QRs en la superficie, con QRs de tamaño similar a los de una única capa, pero con una densidad menor de $1 \times 10^8 \text{ QRs/cm}^2$, lo que demuestra que para espaciadores tan pequeños, la eficiencia de formación de QRs es muy baja. Debido a que el espesor de la capa espaciadora es del mismo orden que la altura de los QRs de la primera capa, aventurar una hipótesis de por qué ocurre esto resulta complicado pues son muchos los efectos que podrían dar lugar a esta disminución de la densidad tan grande, desde una mala distribución de tamaños de los QDs de partida en la segunda y tercera capas, hasta alteraciones en los procesos cinéticos-termodinámicos-dinámicos de transformación durante el proceso de recubrimiento parcial de los QDs. Para la muestra con un espaciador de 3nm de GaAs (figura 5.3 (c)) se observa una distribución de tamaños muy poco homogénea, con varias familias de diferentes nanoestructuras que van desde nanoestructuras similares a QRs con una relación de aspecto mucho más pequeña (1:150) y un cráter central que penetra al menos 2.5nm bajo el nivel de la superficie (probablemente limitado por la resolución de la punta de AFM), lo que sugiere que el agujero de cada QR penetra hasta la capa anterior; también aparecen una familia de QRs similares a los de una única capa, y una última familia de nanoestructuras similares a QDs con una relación de aspecto de (1:3). Para dilucidar si el origen de la formación de estas familias se debía a una mala distribución de tamaños de los QDs empleados para formar los QRs, se fabricaron dos muestras adicionales con tres capas apiladas, las dos primeras con QRs y la última capa con QDs en los que no se realizó ningún proceso de recubrimiento parcial; una muestra con $d(\text{GaAs})=3\text{nm}$ y otra con $d(\text{GaAs})=6\text{nm}$. En ambos casos, se encontraron distribuciones de QDs con densidades y uniformidad muy similares a las de la figura 5.3 (a) y una relación de aspecto ligeramente mayor, con alturas de $12 \pm 2\text{nm}$. Podemos concluir por tanto, que la formación de las diferentes familias en la muestra con una capa espaciadora de GaAs entre las capas de 3nm, está asociada con la alteración de los procesos cinéticos-termodinámicos-dinámicos durante el proceso de recubrimiento parcial de los QDs para obtener QRs. Estos resultados, sugieren que los procesos de segregación de In(InAs) y propagación del campo de tensiones entre las capas apiladas de QRs para $d(\text{GaAs})=3\text{nm}$, alteran significativamente los procesos que dan lugar a la formación de QRs y no a los mecanismos de autoensamblado de los QDs. Para $d(\text{GaAs})=4.5\text{nm}$ los resultados de AFM obtenidos muestran una distribución de tamaños de QRs que empieza a parecerse más a la de una única capa de QRs, el 90% de los QRs son similares a los de una única capa y sólo el 10% muestran una relación de aspecto 1:150 con cráteres grandes y profundos. Para $d(\text{GaAs}) > 4.5 \text{ nm}$ la relación de aspecto y densidad de los QRs en capas apiladas es muy similar a la de los QRs de una capa única, si bien el cráter central es ligeramente más grande, con un $d_{\text{int}}=25 \pm 5\text{nm}$ y una profundidad típica de 1nm. Las diferencias de tamaño obtenidas para el cráter central se atribuyen a la formación de QDs ligeramente más altos (aproximadamente un 10%) en capas apiladas, como se demostró en esta sección con muestras con dos capas apiladas de QRs y una última capa de QDs.

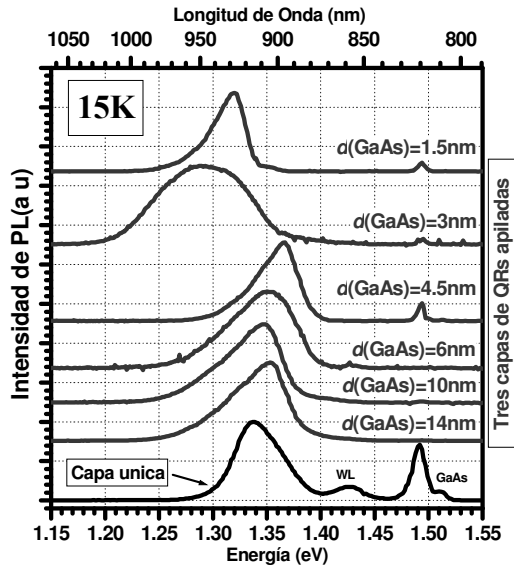


Figura 5.4: Espectros de PL a baja temperatura realizados empleando una potencia de excitación de 10mW, de una única capa de anillos cuánticos y de muestras de tres capas apiladas de anillos cuánticos con diferentes espesores para la capa espaciadora de GaAs.

das. Para $d(\text{GaAs}) > 6\text{nm}$, la emisión del estado fundamental de las diferentes muestras está centrada entre 900 y 930nm, con una emisión de PL muy próxima a la de una única capa de QRs, centrada en 920nm (1.335 eV), si bien se observa cierta asimetría en la envolvente del espectro para la cola de bajas energías, asociada con una distribución de tamaños asimétrica, con mayor número de QRs grandes que de QRs más pequeños con respecto al valor promedio de la distribución. El origen de esta distribución de tamaños está asociado con el ordenamiento vertical a lo largo de la dirección (001) de los QRs de diferentes capas, que favorece un aumento de tamaño de los QRs de las capas superiores ($n=3$), tal y como se presenta en la sección siguiente.

Los resultados para la caracterización de la emisión óptica a baja temperatura (15K) del estado fundamental de las muestras con tres capas apiladas de anillos cuánticos con diferentes espesores para la capa espaciadora de GaAs se presentan en la figura 5.4. Para $d(\text{GaAs}) < 4.5\text{nm}$ los espectros de PL presentan un claro ensanchamiento inhomogéneo, asociado con la falta de uniformidad de las distribuciones de tamaños observadas mediante AFM. Se observa, además, un desplazamiento de la emisión óptica hacia el rojo, que podría estar originado por el aumento de tamaño de los QR debido a la segregación de In entre capas y a la propagación del campo de tensiones, como veremos en la sección siguiente, aunque también podría tener su origen en un acoplamiento electrónico entre los QRs de diferentes capas apiladas.

5.4 Resultados de XTEM

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del estudio de las muestras de QRs con tres capas apiladas separadas entre si por un espaciador de GaAs de 3 y 6nm, realizado mediante sección transversal de TEM a lo largo de la dirección (110). Las imágenes obtenidas se muestran en la figura 5.5. En la imagen de la figura

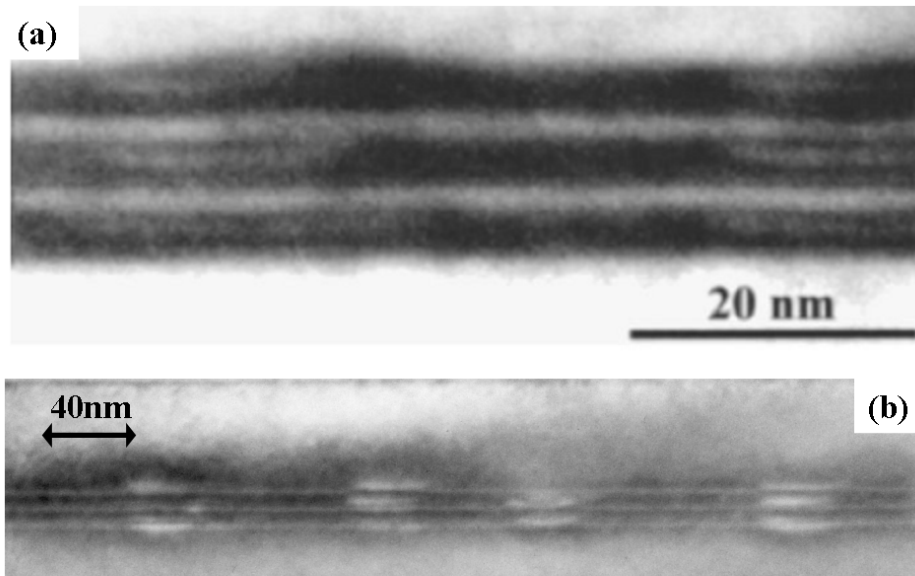


Figura 5.5: Imágenes de sección transversal de TEM de dos muestras con tres capas apiladas de QRs, separadas entre si por una capa espaciadora de GaAs de espesor: **(a)** $d(\text{GaAs})=3\text{nm}$ (imagen de campo oscuro en la reflexión (002)) y **(b)** $d(\text{GaAs})=6\text{nm}$ (imagen de campo claro en la reflexión (004))

5.5.(a) se muestra una región ampliada de la muestra con $d(\text{GaAs})=3\text{nm}$ donde se puede observar un claro ordenamiento vertical de los QRs originado por la propagación del campo de tensiones que genera la primera capa de QRs a lo largo de las sucesivas capas. Se aprecia claramente un aumento del tamaño de los QRs entre la primera capa y las capas sucesivas motivado por la segregación de In y la propagación del campo de tensiones. En la imagen de la figura 5.5.(b) se muestra una región de la muestra con un espaciador de 6nm en la que se observa claramente un ordenamiento vertical de los QRs entre diferentes capas, aunque no se observa un aumento de tamaño de los QRs entre la primera capa y las capas sucesivas.

El ordenamiento vertical observado no se produce en todas las regiones estudiadas mediante XTEM. Un análisis preciso de las diferentes imágenes obtenidas ha permitido determinar que el ordenamiento vertical entre capas apiladas de QRs para espaciadores de 3 y 6nm sólo se produce cuando un anillo de la primera capa está perfectamente asilado y no solapa con otros. Cuando varios anillos solapan entre si la propagación del campo de tensiones no es uniforme y el ordenamiento vertical no se produce, o se produce con un cierto ángulo. Es interesante destacar que nunca se han observado QRs en la segunda o tercera capa sin que exista un QRs en la capa inferior. En términos generales podemos decir que el ordenamiento vertical observado no es

perfecto y la posición del centro de masas con respecto a la dirección (001) de los QRs de las diferentes capas suele ir alternándose a derecha e izquierda, con respecto a un cierto valor promedio, este comportamiento se atribuye a la diferencia de tamaño observada en el borde de los anillos, que suele ser más alto en algunas regiones que en otras y producen una mayor tensión.

5.5 Conclusiones

De los resultados obtenidos en esta sección podemos concluir que:

- Es posible obtener capas apiladas de anillos cuánticos autoensamblados.
- Se ha demostrado experimentalmente que los mecanismos de segregación de In(InAs) y de propagación del campo de tensiones originado por la primera capa de QRs, no altera el proceso de autensamblado de los QDs de las capas siguientes, aunque modifica significativamente el proceso de formación de QRs mediante el recubrimiento parcial de QDs con 2nm de GaAs; para espaciadores de GaAs entre las capas apiladas menores de 4.5 nm.
- La morfología de los QRs y emisión óptica del estado fundamental a baja temperatura de capas apiladas con espaciadores mayores de 6nm son similares a las de una única capa de QRs.
- Para espaciadores entre las capas de 3 y 6nm de GaAs, se han observado regiones en las que se produce un ordenamiento vertical de los QRs entre los QRs de diferentes capas.

5.6 Bibliografía

-
- ¹ H. Petterson, R. J. Warburton, A. Lorke, K. Karrai, J. P. Kotthaus, J. M. Garcia, y P. M. Petroff, **Physica E** **6**, 510 (2000).
 - ² R. J. Warburton, C. Schulhauser, D. Haft, C. Schäflein, K. Karrai, J. M. Garcia, W. Schoenfeld, y P. M. Petroff, **Phys. Rev. B** **65**, 113303 (2002).
 - ³ A. Lorke, R. J. Luyken, A. O. Govorov, J. P. Kotthaus, J. M. Garcia, y P. M. Petroff, **Phys. Rev. Lett.** **84**, 2223 (2000).
 - ⁴ V. Ryzhii, I. Khmyrova, V. Mitin, M. Strosio, and M. Willander, **Appl. Phys. Lett.** **78**, 3523 (2001).
 - ⁵ B. D. Gerardot, I. Shtrichman, D. Hebert, and P. L. Petroff, **J. Cryst. Growth** **252**, 44 (2003).

-
- ⁶ J. A. Barker y E. P. O'Reilly, **Phys. Rev. B** **69**, 0353271 (2000).
- ⁷ H. S. Lee, J. Y. Lee, T. W. Kim, D. C. Choo, M. D. Kim, S. Y. Seo, y J.H. Shin, **J. Cryst. Growth** **241**, 63 (2002).
- ⁸ Badolato A, Hennessy K, Atature M, Dreiser J, Hu E, Petroff PM, Imamoglu A. "*Deterministic coupling of single quantum dots to single nanocavity modes*". **Science** **308(5725)**, 1122 (2005).
- ⁹ Ferran Suárez, Daniel Granados, María Luisa Dotor y Jorge M García. **Nanotechnology** **15**. S126 (2004).
- ¹⁰ Z. R. Wasilewski, S. Fafard, and J. P. McCaffrey, **J. Cryst. Growth** **201-202**, 1131 (1999).
- ¹¹ H. S. Lee, J. Y. Lee, T. W. Kim, D. C. Choo, M. D. Kim, S. Y. Seo, y J. H. Shin, **J. Cryst. Growth** **241**, 63 (2002).
- ¹² D. M. Bruls, P. M. Koenraad, H. W. M. Salemink, J. H. Wolter, M. Hopkinson, y M. S. Skolnick, **Appl. Phys. Lett.** **82**, 3758 (2003).

6 Espectroscopía de Capacitancia-voltaje aplicada al estudio de Puntos cuánticos y anillos Cuánticos

6.1 Introducción

Como ya se ha presentado en los capítulos precedentes y en la introducción de esta memoria las extraordinarias propiedades de confinamiento cuántico y excelentes propiedades ópticas, hacen que las nanoestructuras autoensambladas con confinamiento cuántico en dos o tres dimensiones, estén siendo ampliamente utilizadas en dispositivos con aplicaciones electro-ópticas como láseres de diodo o fotodetectores. En los últimos años, se las ha empezado a considerar como candidatas óptimas para la realización de dispositivos la realización de dispositivos de almacenamiento de información¹ y como sistemas para preparar estados entrelazados en aplicaciones, o como emisores controlados de un solo fotón. Aunque multitud de autores en la literatura han contribuido a la comprensión del crecimiento, caracterización morfológica, óptica o estructural de dichas nanoestructuras, incluso se han realizado con éxito dispositivos comerciales como láseres de diodo utilizando las ventajas de las nanoestructuras en la zona activa; el número de investigaciones que se han realizado sobre las características de transporte de las mismas es mucho más reducido. Como ya hemos puesto de manifiesto en esta memoria en varias ocasiones, el confinamiento cuántico para los electrones y los huecos depende fuertemente de la morfología, tamaño, composición interna de las nanoestructuras (material que las compone, gradientes de composición y tensión interna) o composición (material que las compone, gradientes de composición y ten-

sión interna) del material de la matriz en el que estas nanoestructuras está embebidas. Todo esto dificulta la simulación de las propiedades ópticas y de confinamiento cuántico mediante predicciones teóricas.

Por otra parte, la caracterización óptica proporciona información acerca de las transiciones permitidas entre los niveles energéticos de la BC y la BV , pero no proporciona información de manera directa sobre la repartición de dicha diferencia de energías con respecto a la BC y a la BV (alineamiento de bandas o “*Band offset*” en inglés), es decir, sobre la distancia de los niveles con respecto al borde de la banda de conducción o la banda de valencia. El número de autores interesados en las medidas de transporte sobre nanoestructuras autoensambladas es cada vez más numeroso, y son varios los autores que han enfatizado la importancia de caracterizar con precisión las propiedades de confinamiento cuántico para electrones y huecos de manera independiente.^{2,3,4,5}. La técnica de caracterización de nanoestructuras mediante espectroscopia de capacitancia voltaje es una técnica en auge, pues no sólo permite determinar la estructura de niveles energéticos, sino que además permite medir, si se combina con un modelo teórico, las interacciones de intercambio entre los portadores confinados en los diferentes niveles energéticos de las nanoestructuras, o la influencia de carga adicional confinada en la banda de conducción o la banda de valencia sobre la recombinación de excitones en el estado fundamental⁶.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio independiente del confinamiento cuántico para electrones y huecos en puntos cuánticos autoensamblados de InAs sobre GaAs(001) y anillos cuánticos autoensamblados de In(Ga)As sobre GaAs(001), presentados en el capítulo 1, realizado mediante espectroscopia de capacitancia-voltaje (CV) a baja temperatura (20K) combinada con el estudio de la emisión de fotoluminiscencia a la misma temperatura. La combinación de ambas técnicas nos permite esquematizar el diagrama de niveles energéticos tanto para la BC como para la BV de QDs y QRs, lo cual resulta de vital importancia para el desarrollo e implementación de dispositivos opto-electrónicos basados en nanoestructuras autoensambladas.

Los resultados que se presentan en este capítulo son el fruto de la dedicación exclusiva durante dos años de esta tesis doctoral al desarrollo de la técnica de espectroscopia de capacitancia voltaje como una técnica de caracterización pionera en el Instituto de Microelectrónica de Madrid. El desarrollo de esta técnica ha conllevado:

- 1) El diseño, la fabricación y optimización mediante MBE de las estructuras de las diferentes muestras empleadas, basándose en las referencias encontradas en la literatura^{2,4}.
- 2) El desarrollo y optimización de las técnicas de tecnología adecuadas para procesar diodos o foto-diodos tipo Schottky a partir de las muestras fabricadas mediante MBE, empleando litografía óptica convencional, ataque químico húmedo y metalización de contactos mediante evaporación por haz de electrones.

- 3) Montaje de un sistema experimental para la medida de espectros de CV integrado en un sistema de fotoluminiscencia a baja temperatura y la programación del sistema de control mediante un PC para la adquisición automática de los espectros de CV.
- 4) Caracterización de los dispositivos fabricados (diodos) y de la estructura de niveles energéticos de QDs y QRs mediante CV.

La caracterización de QDs se ha empleado como técnica de control para la puesta a punto del puesto de la técnica experimental puesto que existen referencias detalladas en la literatura tanto para la *BC* como para la *BV*.

6.2 La espectroscopia de Capacitancia-Voltaje. El proceso de medida y montaje de un sistema experimental en el IMM para la medida de espectros de capacitancia- voltaje integrado con un sistema de fotoluminiscencia

Para el estudio de las propiedades de confinamiento cuántico a partir de la medida de los niveles energéticos para electrones (e^-) y huecos (h^+) con respecto al borde de la banda de conducción y la banda de valencia respectivamente, de QD y QR, éstos se introducen en el interior de una estructura del tipo diodo schottky (*SD* del inglés “Schottky Diode”), esquematizada en la figura 6.1 (a). La región de GaAs extrínseco actúa como contacto posterior, se emplea GaAs:Si con una concentración de donores de 1×10^{18} donores/cm³, para los dispositivos tipo N que nos permitirán caracterizar la estructura de niveles energéticos para los (e^-) con respecto al borde a la banda de conducción del GaAs; y GaAs:Be con una concentración de aceptores de $2-3 \times 10^{18}$ aceptores/cm³, para los dispositivos tipo P, que nos permitirán caracterizar la estructura de los niveles energéticos para los huecos (h^+) con respecto al borde de la banda de valencia. Las nanoestructuras se encuentran embebidas entre una barrera túnel (T_1) de 25nm de GaAs intrínseco para los dispositivos tipo N y de 20nm para los dispositivos tipo P; y una barrera (T_2) formada por una capa de 30nm de GaAs intrínseco, seguida de una súper red de periodo corto (*SPSL*) de AlAs/GaAs formada por 30 periodos de 30nm de AlAs y 10nm de GaAs, que actúan de barrera y aumentan la tensión umbral del *SD*. 5nm de GaAs sobre la *SPSL* evitan la oxidación de la misma, con un espesor total para T_2 de 1550nm. Sobre esta superficie se deposita una triple capa metálica que actúa como unión schottky.

El funcionamiento del dispositivo se esquematiza en la figura 6.1 (b). De manera muy generalizada, podemos entender el proceso de medida de la siguiente manera. Aplicando una pequeña tensión de corriente alterna (*AC*) sumada a una ten-

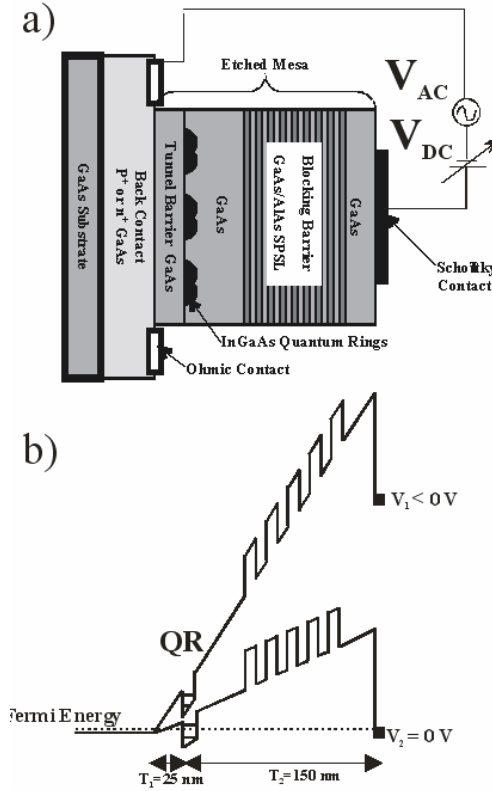


Figura 6.1: (a) Esquema de un diodo Schottky con nanoestructuras en la zona activa, empleado para la medida de espectros de capacitancia-voltaje. (b) Diagrama de la banda de conducción de un diodo Schottky tipo N bajo la acción de dos voltajes de polarización diferentes.

sión de corriente continua (DC) de polarización negativa entre la puerta Schottky y el contacto posterior (V_1 en la figura 6.1 (b), los niveles energéticos de las nanoestructuras (para la BC en este esquema) quedan por encima del nivel de Fermi (E_f) de la estructura. Aplicando sucesivamente tensiones de polarización cada vez más positivos, es posible alinear resonantemente el E_f con los niveles energéticos de las nanoestructuras. Cuando esto ocurre, los portadores de carga pueden tunear a través de T_1 dentro y fuera de las nanoestructuras debido a la acción del potencial AC, y se observa un incremento en la señal de capacidad frente a voltaje de polarización del SD. De este modo, podemos realizar un barrido del potencial de polarización DC, y para cada punto registra el valor promedio de la corriente AC que atraviesa el dispositivo, mediante una técnica de detección en fase tipo “Lock-In”. Ésta corriente es proporcional a la capacidad del dispositivo para cada valor del voltaje DC aplicado. De este modo, obtenemos un espectro proporcional a la capacitancia diferencial del dispositivo, que será la convolución entre la capacidad geométrica asociada a la estructura del diodo y a la capacidad de las

nanoestructuras embebidas en el diodo a una distancia T_1 de la región extrínseca, posición que denominaremos como la “zona activa” del dispositivo, por ser el lugar donde se inyecta los portadores de carga.

Ya que la señal de capacidad (más correctamente la capacitancia diferencial) es proporcional a la densidad de estados (DOS) de todo el dispositivo⁷, si el carácter de confinamiento cuántico de los niveles energéticos presentes en el dispositivo es tridimensional (como en una caja cuántica o punto cuántico), observaremos un pico en la señal de CV (aparecen regiones con capacitancia diferencial negativa), mientras que si es unidimensional (tipo pozo cuántico), observaremos una terraza⁸.

Una vez registrado el espectro de CV, para poder extraer la posición de los niveles energéticos de las nanoestructuras con respecto al borde de las bandas del GaAs, es necesario convertir el voltaje de polarización para el que

tienen lugar las resonancias túnel, a una escala de energías con respecto al borde de la banda de conducción o banda de valencia. Para ello, es necesario tener en cuenta tres factores:

- 1) La geometría de la muestra, es decir, la relación entre las distancias T_1 y T_2 , que determinaremos a partir de los espesores nominales depositados durante el proceso de crecimiento por MBE.
- 2) La energía de construcción (“altura”) de la barrera schottky. Que determinaremos a partir del estudio de la capacidad geométrica en función del voltaje para diodos que no poseen nanoestructuras embebidas en la zona activa, tal y como se presentará en la sección.
- 3) La corrección a la posición de los niveles de energía necesaria debido a la energía de repulsión coulombiana entre las cargas confinadas en un mismo nivel energético o entre dos niveles diferentes, de las nanoestructuras. Esta corrección se ha extraído de la referencia 9, donde se emplea el modelo del oscilador armónico bidimensional para simular los espectros de CV de puntos cuánticos de InAs sobre GaAs(001), y para calcular las energías de interacciones entre electrones y huecos individuales confinados en los diferentes niveles de energía de la BC o BV . En la tabla I de esta referencia se presenta la interacción directa e-e(o h-h), en la tabla II la interacción de intercambio e-e(o h-h) y en la tabla III la interacción directa e-h.

Conocidas la geometría de la muestra (esto es, los parámetros T_1 y T_2) y la altura de la barrera schottky (U_{sch}), es posible relacionar la distancia energética del borde de la banda de conducción o valencia a la posición del E_f en la posición de las nanoestructuras (a una distancia T_1 de el contacto posterior), con el voltaje de polarización aplicado (V_g) al diodo, mediante la ecuación (6.1), donde se asume que las bandas se curvan linealmente, por lo que la se conoce como “ley de la palanca”:

$$(6.1) \quad E = \left(\frac{T_1}{T_1 + T_2} \right) \times e \times (U_{sch} - V_g) \quad (\text{eV})$$

Donde “e” es el valor absoluto de la carga elemental. El tratamiento para la banda de valencia es completamente análogo, salvo el criterio de signos y una corrección añadida debido a la formación de una región de carga depletada en la intercara entre la zona extrínseca dopada P y la barrera túnel intrínseca, con un dopado residual no intencio-

nado de 1×10^{15} donores/cm³ para las muestras fabricadas en el sistema MBEIII. Esta corrección depende del voltaje de polarización y se ha calculado según las indicaciones y fórmulas de la referencia 10. Esta corrección es del orden del 5-10% para voltajes de polarización entre 0-1V para la estructura de los diodos tipo P empleados en este capítulo.

El sistema experimental para la medida de espectros de capacitancia-voltaje se montó en el mismo sistema experimental para la medida de fotoluminiscencia a baja temperatura que se describió en la sección 3.4 del capítulo 1, página 52. Se introdujo en el criostato de helio recirculado un pasamuros con cinco contactos con su correspondiente cableado hasta la posición del dedo frío, donde se fija el diodo Schottky una vez encapsulado mediante grasa compatible con ultra alto vacío. Para generar el potencial de polarización del diodo se emplea una tarjeta de adquisición analógico-digital de 12bits conectada y gestionada por un PC, que permite un rango de trabajo de ± 10 V (DC) con un paso de ± 10 mV, este rango se reduce mediante un divisor de tensión (un factor 5), con lo que el rango de trabajo queda fijado en ± 2 V con un paso mínimo de ± 2 mV. Como fuente de voltaje AC se utiliza el generador de funciones de un amplificador Lock-In, que permite generar una señal sinusoidal en un rango de 10-100000Hz, y un valor pico-pico de 1mV hasta 1V. La corriente promedio AC, se registra mediante técnicas de detección en fase, empleando para ello un amplificador sincronizado tipo Lock-In, que permite el registro simultaneo del modulo del valor promedio de la componente AC que atraviesa el diodo, así como el valor promedio de la componente capacitiva (desplazado 90° con respecto a la fase del voltaje de modulación) y de la parte reactiva (en fase con el voltaje de modulación). Todo el proceso de medida esta automatizado mediante un programa realizado en el lenguaje Lab-View. Todos los espectros de CV de esta memoria han sido registrados empleando un voltaje de modulación AC pico-pico de 10mV y una frecuencia de 430Hz. El montaje experimental descrito permite medir el espectro de fotoluminiscencia de las nanoestructuras embebidas en la estructura de diodos Schottky, lo que permite una correlación directa entre el espectro de emisión de PL y el espectro de CV obtenido.

6.3 Descripción de la estructura y crecimiento de las muestras

La estructura de las muestras para el procesado de diodos o foto-diodos tipo Schottky se presenta en la Figura 6.2. Los espesores de las diferentes regiones y los valores de dopado de la zona extrínseca ya se comentaron en la sección anterior. Todas las regiones y las nanoestructuras(QDs o QRs) fueron fabricadas siguiendo los procedimientos y parámetros de crecimiento¹¹ descritos en el capítulo 1, a excepción de la superred de periodo corto de AlAs/GaAs.

Durante aproximadamente un periodo de un año y medio se crecieron aproximadamente unas 50 epitaxias (unos 500 dispositivos procesados) con y sin nanoestructuras en la zona activa, de las cuales aproximadamente 30 (un 60% de las epitaxias fabricadas) no presentaban las características capacitivas esperadas de la estructura tipo diodo Schottky. Tras un periodo largo de optimización de los parámetros de crecimiento, procesos de tecnología, y caracterización de los diodos ya procesados, se concluyó que este comportamiento se debía a la presencia de impurezas en las regiones de SPSL de AlAs/GaAs que se originaban durante el crecimiento. Para estos diodos, la curva característica I-V presentaba un voltaje de ruptura del diodo (voltaje de codo) en polarización directa de casi 1V a temperatura ambiente, cuando para un diodo Schottky de estas características debería ser entorno a 0.3V. a señal de CV no presentaba las trazas correspondientes a la inyección de portadores en la región con nanoestructuras. Esto se asoció a la presencia de impurezas aceptoras en las barreras de AlAs que impedían que la curvatura de bandas fuese lineal, con lo que los niveles electrónicos de los QD nunca llegaban a entrar en resonancia con el E_f . Mas información sobre este problema puede encontrarse en la referencia 6.

Para que las regiones de SPSL de AlAs/GaAs tengan las propiedades eléctricas adecuadas y estén libres de defectos debe depositarse el AlAs con una reconstrucción superficial de la superficie del sustrato $C4x4$ ¹². Cuando las SPSL se fabricaron bajo esta condición, los diodos Schottky funcionaron correctamente, con un voltaje de codo a temperatura ambiente de aproximadamente 0.3V y una corriente de oscuridad en la región de polarización inversa menor de 10^{-9} A.

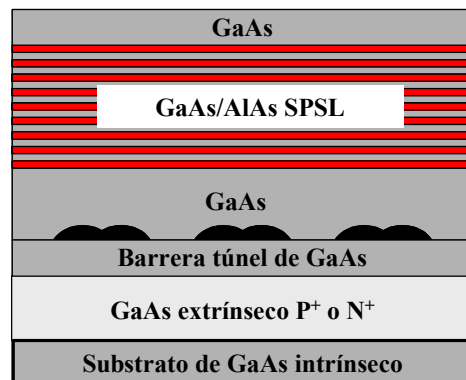


Figura 6.2: Esquema de la estructura de las muestras fabricadas por MBE para el procesamiento de diodos tipo Schottky.

6.4 Tecnología de fabricación de diodos Schottky

Para realizar los diferentes pasos de tecnología necesarios para fabricar los dispositivos de diodo Schottky (procesado), se siguieron dos aproximaciones diferentes. Una mediante litografía óptica ultravioleta convencional y otra mediante máscaras de sombra. Ambos casos se resumen en la tabla 6.1

El procesamiento de las muestras requirió del diseño y la optimización de una máscara de litografía óptica convencional. Este procesamiento consta de varios pasos de

litografía óptica convencional, ataque químico para definir mesas y diversas metalizaciones para definir el contacto posterior y el schottky. Estos pasos se esquematizan en la tabla 1. En un área de muestra de 7 x7 mm² se procesan a la vez 11 dispositivos de diámetros diferentes, entre 1mm y 100micras. La fabricación de mesas mediante un ataque químico húmedo evita la aparición de corrientes laterales o de fuga entre dispositivos. Los contactos Ohmicos se realizan mediante la aleación de una capa metálica de Ni/Ge/Au/Ni/Au para los contactos tipo n⁺ o una capa de Au/Zn/Au para los tipo p⁺. El contacto schottky se realiza mediante una triple capa de Cr/Ni/Au. Una vez procesados los dispositivos se encapsulan mediante “ball-bonding” con un hilo de oro de 25 micras de diámetro, sobre una pieza de alúmina con contactos metálicos definidos. El proceso de tecnología óptica convencional produce diodos de alta calidad, con extraordinarias características, aunque es un proceso tedioso y complejo, en el que se llega a emplear mucho tiempo. Además, se desaprovecha mucha cantidad de material. Por este motivo, se utilizó en algunos casos un proceso de tecnología empleando máscaras de sombra metálicas para la definición de los contactos, que evitaba los pasos de litografía. Se definían de este modo contactos Ohmicos cuadrados y contactos Schottky circulares con un diámetro de 500 micras. Aunque no se definían mesas en la es-

(a)	PASO	DESCRIPCIÓN
1	Litografía Óptica	Definición ventanas circulares sobre fotoresina positiva para la definición de mesa (tamaños entre 100 y 1000mm de diámetro)
2	Ataque químico de las mesas	Ataque químico humdeo para fabricar mesas en la estructura, empleando H3PO4:H2O2:H2O (2:1:17), velocidad del ataque 0.5-m/min.
3	Lift-Off	(Acetona+Ultrasonidos)->Isopropílico-> H2O
4	Litografía Óptica	Apertura de ventanas circulares en la fotoresina positiva alrededor de las mesas para la fabricación de los contactos Ohmicos
5	Lift-Off	(Acetona+Ultrasonidos)->Isopropílico-> H2O
6	Metalización del Contacto Ohmico + Recocido	TipoN: Ni(10nm)/Ge(24nm)/Au(60nm)/Ni(40nm)/Au(300nm) + recocido a 350°C durante 1min.
		TipoP: Au(10nm)/Zn(30nm)/Au(300nm) + recocido a 400°C durante 2min.
7	Lift-Off	(Acetona+Ultrasonidos)->Isopropílico-> H2O
8	Litografía Óptica	Apertura de ventanas circulares en la fotoresina sobre las mesas para la fabricación del contacto Schottky
9	Metalización del contacto Schottky	Diodos:Cr(10nm)/Ni(10nm)/Au(200nm)
Foto-Diodos(Contacto semitransparente):Cr(3nm)/Ni(3nm)		
10	Lift-Off	(Acetona+Ultrasonidos)->Isopropílico-> H2O
11	Litografía Óptica	Pasivado de la superficie con fotoresina positiva + recocido a 90° durante 1hora
12	Encapsulado	Ball-Bonding con hilo de Au de 25-μm de diámetro

(b)	PASO	DESCRIPCIÓN
1	Metalización del Contacto Ohmico + Recocido	TipoN: Ni(10nm)/Ge(24nm)/Au(60nm)/Ni(40nm)/Au(300nm) + recocido a 350°C durante 1min.
2		TipoP: Au(10nm)/Zn(30nm)/Au(300nm) + recocido a 400°C durante 2min.
3	Metalización del contacto Schottky	Diodos:Cr(10nm)/Ni(10nm)/Au(200nm)
4		Foto-Diodos(Contacto semitransparente):Cr(3nm)/Ni(3nm)
5	Encapsulado	Ball-Bonding con hilo de Au de 25-μm de diámetro

Tabla 6.1: Pasos que se realizan para el procesado de los diodos Schottky empleando (a) Litografía óptica convencional y (b) Máscaras de Sombra.

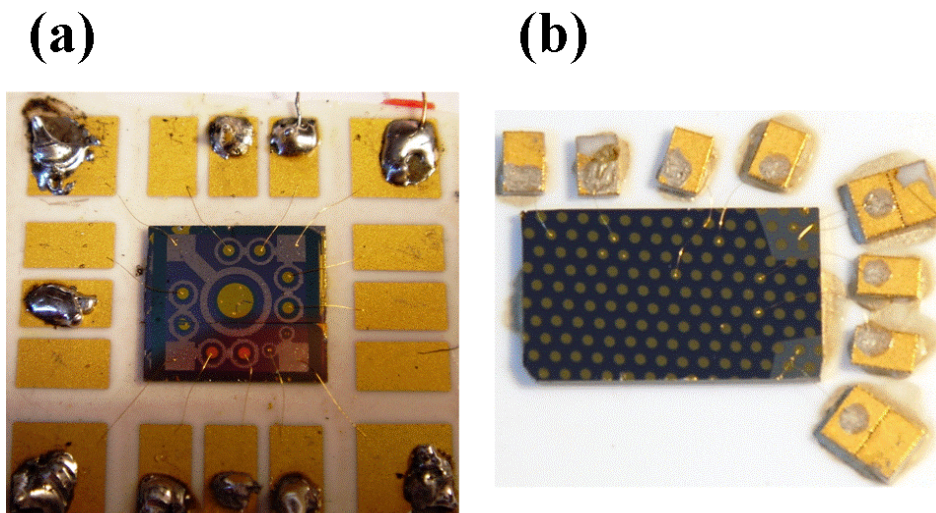


Figura 6.3: Fotografías de dos muestras con diodos Schottky procesados empleando **(a)** Tecnología de fabricación mediante litografía óptica convencional y **(b)** Tecnología de fabricación mediante máscaras de sombra.

estructura, la característica IV de los diodos era lo suficientemente buena como para caracterizar de una manera rápida la calidad de la epitaxia sin necesidad de realizar todos los pasos de tecnología mediante litografía óptica. Los espectros de CV presentados en esta memoria corresponden a diodos procesados mediante litografía óptica convencional, con mesas y un diámetro para el contacto Schottky de $500\mu\text{m}$. La geometría circular de las mesas y de los contactos reduce el ruido eléctrico y garantiza la homogeneidad del potencial entre el contacto posterior y el superior, con lo que la corriente túnel inyectada en las nanoestructuras también es homogénea.

Una fotografía de dos muestras procesadas mediante los dos procesos de tecnología descritos se presentan en la figura 6.3.

6.5 Estudio de la capacidad geométrica y altura de la barrera schottky en dispositivos tipo N y tipo P sin nanoestructuras en la zona activa.

Con el fin de medir experimentalmente la altura de la barrera schottky, se fabricaron dos muestras de estructura de SD, una tipo N y otra tipo P, idénticas a las descritas en la sección 6.3 pero sin nanoestructuras (QDs o QRs) en la zona activa. Una vez procesadas y encapsuladas se estudió la capacidad geométrica de las mismas. Los resultados obtenidos para la muestra N medidos a 20 K, se representa en la.

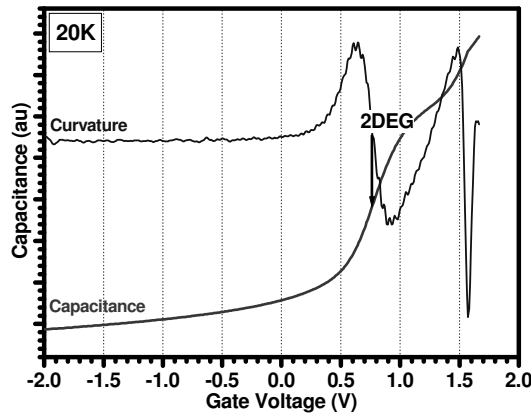


Figura 6.4: Medida de la capacidad geométrica de un diodo Schottky tipo N sin nanoestructuras en la zona activa. Se muestra también la curvatura (segunda derivada) de la señal.

que la altura de la barrera schottky se corresponde con dicho voltaje de polarización expresado en (eV). Para las muestras dopadas p^+ el razonamiento y el proceso de medida es completamente análogo.

Siguiendo estos criterios se obtuvieron las siguientes energías para la altura de la barrera schottky:

$$U_{Sch}^N = 760 \text{ (meV)}$$

$$U_{Sch}^P = 650 \text{ (meV)}$$

Estos valores se corresponden con los encontrados en la literatura. Este método permite conocer la altura de la barrera schottky con mucha precisión y por tanto, aplicar la ecuación (6.1) de una manera más precisa que los métodos propuestos en la literatura¹³.

6.6 Caracterización de puntos cuánticos de InAs sobre GaAs (001) mediante espectroscopia de Capacitancia-Voltaje

Una vez optimizadas las técnicas de crecimiento y procesado de los dispositivos, se crecieron dos muestras con QDs en la zona activa, una tipo N y otra tipo P. Los QDs se fabricaron siguiendo el procedimiento descrito en la sección 4.4.4, debido a problemas técnicos con la célula de efusión de Arsénico, los QDs se fabricaron empleando una $BEP(As_2)=3 \times 10^{-6}$ torr, para compensar los efectos de un flujo molecular

Para un voltaje de polarización de unos 0.4 (V) se observa un rápido incremento de la capacidad, seguido de una terraza. Este incremento de la capacidad es debido a dicho voltaje, la banda de conducción se encuentra próxima a la condición de banda plana, y se forma un gas bidimensional de electrones (2DEG) en la intercara de GaAs intrínseco con la SPSL de ALAs/GaAs. Adoptando el criterio de que la condición de banda plana se alcanza cuando el voltaje de polarización es tal que el incremento de la señal de capacidad presenta un punto de inflexión (señalado con una flecha en la figura 6.4) podemos considerar

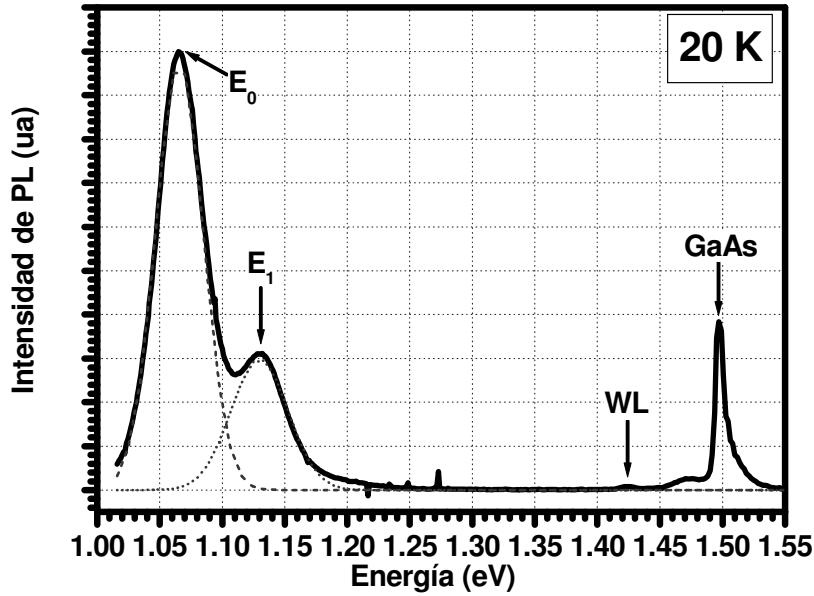


Figura 6.5: Emisión de PL a 20K y una potencia de excitación de 10mW para QDs embebidos en la zona activa de un diodo Schottky tipo N. Se muestra también el resultado del ajuste del estado fundamental y el primer estado excitado mediante dos curvas Gaussianas de idéntica anchura.

de As_2 y según los resultados del capítulo 1, se empleó una $V_c(\text{InAs})=0.025 \text{ MC/s}$. La morfología, uniformidad y densidad del conjunto de QDs obtenidos en estas condiciones son similares a las descritas para los conjuntos de QDs optimizados, si bien la relación de aspecto de estos QDs es ligeramente mayor, con una altura de 14nm y un diámetro de 60nm. Los resultados obtenidos para la caracterización de PL de este tipo de QDs embebidos en una estructura de diodos Schottky y la caracterización de CV se muestran a continuación.

El espectro de fotoluminiscencia a baja temperatura (20K) obtenido para la muestra tipo N se muestra en la figura 6.5. La potencia de excitación empleada es de 10 mW. Conjuntamente se midió la señal de PL para la muestra tipo P, que no presentó diferencias significativas con respecto a la muestra tipo N (<2%). Las posiciones y anchuras se han extraído realizando un ajuste a dos gaussianas, y se muestran en la Tabla 6.3. También se observan los picos correspondientes a la emisión de PL de la capa de mojado (WL) y al GaAs intrínseco.

Los espectros de CV para las muestras con QD obtenidos a 20K se muestran en la figura

	Energía	FWHM
E_o	1065 meV	45 meV
E_1	1130 meV	45 meV
WL	1425 meV	
GaAs	1500 meV	

Tabla 6.2: Energías de las transiciones observadas en el espectro de PL de la Figura 6.7, obtenidas mediante el ajuste de curvas Gaussianas.

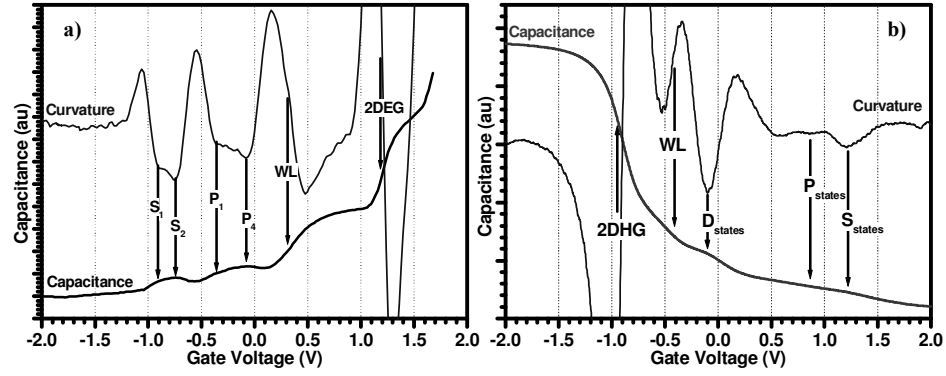


Figura 6.6: Espectros de CV a baja temperatura (20K) de QDs embebidos en diodos schottky (a) tipo N y (b) tipo P.

6.5 (a) para la BC y en la figura 6.5 (a) para la BV . Si bien las señales de capacidad son débiles, especialmente para la señal de CV del diodo tipo P. Este comportamiento está asociado al dopado residual tipo N de las regiones intrínsecas de esta muestra, que tienden a apantallar la señal de capacidad de los huecos. Sin embargo, es posible observar claramente trazas correspondientes a niveles energéticos tipo S y P para electrones y S, P, y D para los huecos, en la segunda derivada (curvatura) de la señal de capacitancia. El carácter de los niveles energéticos se ha extraído de la literatura. La posición de los niveles energéticos y de las energía de repulsión Coulombiana se han estimado a partir de la señal de capacidad, la primera derivada y la segunda derivada de la señal mediante diversos métodos, como sustraer la señal de la capacidad geométrica teórica y simular la señal de capacidad resultante y sus correspondientes derivadas mediante varias curvas Gaussianas de idéntica altura y anchura⁸; y empleando las correcciones y modelos descritos en la introducción de este capítulo, el error cometido en todo el proceso se ha cifrado en un 20%. Los resultados obtenidos para la estimación de la energías de los diferentes niveles energéticos con respecto al borde de la BC o BV se resumen en la tabla 6.2, donde la energía de repulsión coulombiana corresponde a la de electrones(huecos) en el estado fundamental.

	Banda de Conducción	Banda de Valencia
S	230 meV	200 meV
P	185 meV	180 meV
E_{CB}	25 meV	27 meV
$h\omega$	45 meV	20 meV
WL	55 meV	25 meV

Tabla 6.3: Resultados estimados a partir del análisis de los espectros de CV para QDs embebidos en la zona activa de diodos Schottky tipo N y tipo P.

Los resultados obtenidos concuerdan con los encontrados en la literatura, lo que nos permite aplicar con seguridad los criterios establecidos para realizar el análisis de los espectros de capacitancia voltaje al estudio de QRs embebidos en estructuras del tipo diodo Schottky y que se presentan en la sección siguiente. Los niveles de huecos se encuentra más próximos al borde de la banda de valencia que los electrones a la banda de con-

ducción Además aparecen más niveles energéticos de huecos que de electrones, esto se atribuye a la dependencia con la masa efectiva de los niveles energéticos. Esto podría explicarse debido al band offset existente entre el GaAs y el InAs. La diferencia energética entre los estados S-P es menor para los huecos que para los electrones, como corresponde.

6.7 Caracterización de Anillos cuánticos de InAs sobre GaAs (001) mediante espectroscopia de Capacitancia-Voltaje

Debido a que los QDs de partida empleados en este capítulo eran ligeramente más altos que los descritos en la sección 4.4.4, al realizar el proceso de recubrimiento parcial en las mismas condiciones descritas en la sección 4.5 para estos puntos cuánticos, los anillos cuánticos que se obtienen son un factor tres más altos de lo habitual, con lo que la energía de emisión del estado fundamental se ve desplazada hacia el rojo. La morfología, uniformidad y densidad se mantienen similares a los QRs optimi-

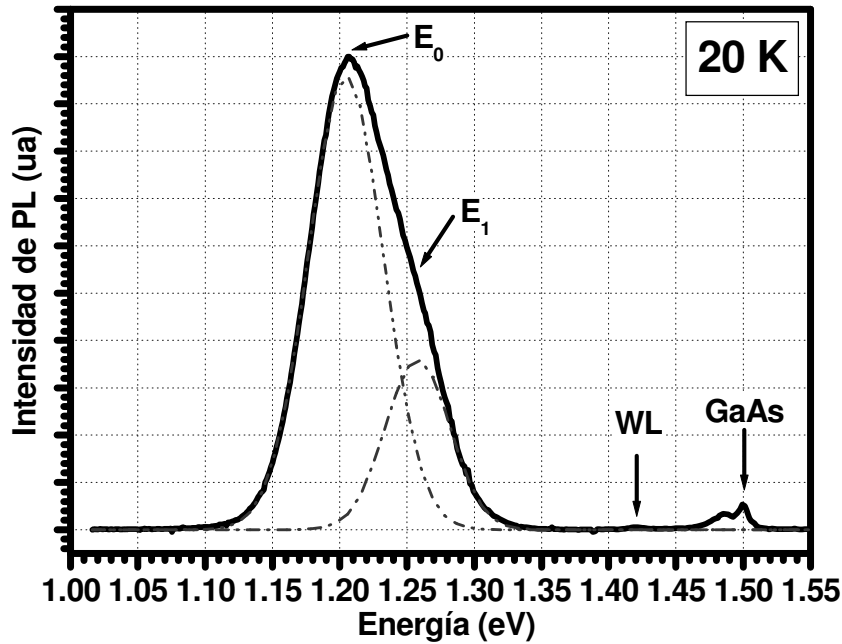


Figura 6.7: Emisión de PL a 20K y una potencia de excitación de 10mW para QRs embebidos en la zona activa de un diodo Schottky tipo P. Se muestra también el resultado del ajuste del estado fundamental y el primer estado excitado mediante dos curvas Gaussianas de idéntica anchura.

zados.

El espectro de fotoluminiscencia de estos QRs embebidos en un diodo Schottky tipo P, medido a baja temperatura (20K) y con una potencia de excitación de 10 mW se muestra en la figura 6.5. Las diferencias en la emisión de PL con respecto a QRs embebidos en un diodo tipo N, fabricados en las mismas condiciones no presentaba diferencia significativas (<3%). La emisión del estado fundamental y del primer estado excitado se ajustaron mediante dos curvas Gaussianas de idéntica anchura. Los resultados del ajuste se muestran en la tabla 6.4.

Los espectros de CV de QRs embebidos en diodos schottky tipo N y tipo P

	Energía	FWHM
E_o	1206 meV	42 meV
E_l	1260 meV	42 meV
WL	1420 meV	
GaAs	1500 meV	

Tabla 6.4: Energías de las transiciones observadas en el espectro de PL de la figura 6.5, obtenidas mediante el ajuste de curvas Gaussianas.

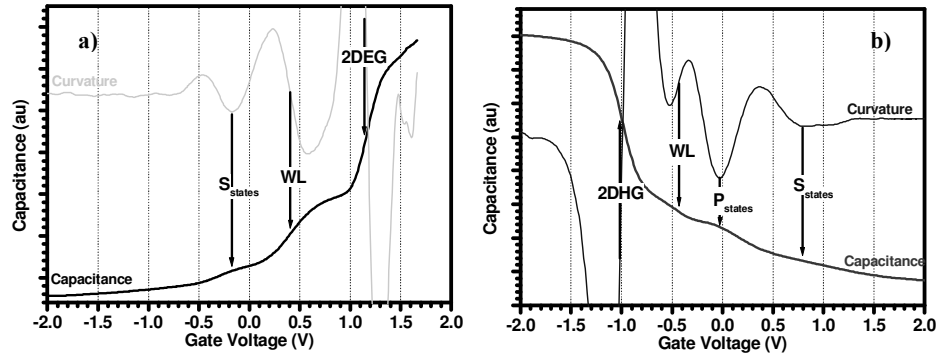


Figura 6.8: Espectros de CV a baja temperatura (20K) de QRs embebidos en diodos schottky (a) tipo N y (b) tipo P.

se presentan en la el análisis de los espectros es completamente análogo al análisis de

	Banda de Conducción	Banda de Valencia
S	130 meV	165 meV
P		120 meV
E_{CB}	22	24 meV
$h\omega$	10 meV	45 meV
WL	50 meV	25 meV

Tabla 6.5: Resultados estimados a partir del análisis de los espectros de CV para QDs embebidos en la zona activa de diodos Schottky tipo N y tipo P.

los QDs, y se han empleado los mismos criterios para estimar las posiciones de los niveles de energía con respecto al borde de la BC y la BV, y para estimar el valor de la energía de repulsión coulombiana para electrones(huecos) confinados en el estado fundamental. El resultado del análisis se presenta en la tabla 6.5. Los resultados obtenidos para la BC concuerdan con los resultados presentados en la literatura por otros autores para QRs más pequeños pero de morfología y propiedades similares. Todo parece indicar que en

los QRs los electrones se encuentran en un régimen de confinamiento débil, donde las energías de interacción coulombiana dominan sobre las energías de cuantización entre los diferentes estados. Al contrario de lo que ocurre para los huecos, que están fuertemente confinados. Un posible hipótesis para explicar estos resultados podría estar en la presencia de gradientes de composición de In(InAs) y a la presencia de fuertes tensiones internas dentro del anillo, tal y como parecen evidenciar los resultados de XSTM presentados en la sección 4.5.4. Según esto, podría resultar favorable para el electrón estar confinado por una región de InGaAs con menor tensión interna, mientras que el hueco queda localizado en la región con mayor composición de In(InAs) y mayor tensión interna.

6.8 Conclusiones

Podemos resumir las principales conclusiones de este capítulo como sigue:

- Se ha desarrollado en el IMM un sistema de medida de capacitancia voltaje integrado en un sistema de fotoluminiscencia a baja temperatura.
- Se han implementado y optimizado los procesos de fabricación y medida de diodos Schottky con nanoestructuras embebidas en su interior para el estudio del confinamiento cuántico de éstas nanoestructuras.
- Se ha desarrollado un método basado en la capacidad geométrica de diodos Schottky tipo N o tipo P para caracterizar con precisión la altura de la barrera Schottky en estos dispositivos, y que es necesario conocer para poder determinar a partir de los espectros de CV, la posición de los niveles energéticos de las nanoestructuras con respecto al borde de la BC o de la BV según corresponda.
- Se han reproducido los resultados del esquema de niveles energéticos completo para QDs de InAs, propuestos en la literatura, así como las energías de repulsión coulombiana para electrones(huecos) en confinados en el estado fundamental de éstas nanoestructuras.
- Se han reproducido los resultados del esquema de niveles energéticos para la BC de QRs con respecto a los resultados propuestos en la literatura, y se ha determinado por primera vez el espectro de niveles energéticos de la BV para estas nanoestructuras; lo que ha permitido

determinar la estructura de niveles completa de los QRs por primera vez.

6.9 Bibliografía

- ¹ Miro Kroutvar, Yann Ducommun, Dominik Heiss, Max Bichler, Dieter Schuh, Gerhard Abstreiter y Jonathan J. Finley. “*Optically programmable electron spin memory using semiconductor quantum dots*”. **Nature** **432**, 81 (2004).
- ² H. Drexler, D. Leonard, W. Hansen, J. P. Kotthaus, y P. M. Petroff. “*Spectroscopy of Quantum Levels in Charge-Tunable InGaAs Quantum Dots*”. **Phys. Rev. Lett.** **73**, 2252 (1994).
- ³ A. Lorke, R. Johannes Luyken, O. Govorov, J. P. Kotthaus, J. M. Garcia, y P. M. Petroff. “*Spectroscopy of Nanoscopic Semiconductor Rings*”. **Phys. Rev. Lett.** **84**, 2223 (2000).
- ⁴ R. J. Warburton, C. Schäfflein, D. Haft, F. Bickel, A. Lorke, K. Karrai, J. M. Garcia, W. Schoenfeld y P. M. Petroff. “*Optical emission from a charge-tunable quantum ring*”. **Nature** **405**, 926 (2000).
- ⁵ C. Bock, K. H. Schmidt, U. Kunze, S. Malzer, y G. H. Döhler. “*Valence-band structure of self-assembled InAs quantum dots studied by capacitance spectroscopy*”. **Appl. Phys. Lett.** **82**, 2071 (2003).
- ⁶ J. Benito Alén Millán. “*Espectroscopia óptica confocal aplicada al estudio de cajas cuánticas aisladas de Arseniuro de Indio (InAs)*”. **Tesis doctoral presentada en el Departamento de Física Aplicada y Electromagnetismo de la Universitat de Valencia**. (2004).
- ⁷ G. Medeiros-Ribeiro, D. Leonard, y P. M. Petroff. “*Electron and hole energy levels in InAs self-assembled quantum dots*”. **Appl. Phys. Lett.** **66**, 1767 (1995).
- ⁸ Gilberto Medeiros Ribeiro. “*Crescimento e Espectroscopia de pontos quânticos de InAs*”. **Tesis doctoral presentada en la Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciencias Exatas, Departamento de Física**.
- ⁹ R.J. Warburton et Al. “*Coulomb interactions in small charge tunable quantum dots: A simple model*”. **PRB.** **58**, 16221 (1998)
- ¹⁰ Reuter, D.; Schafmeister, P.; Kailuweit, P. y Wieck, A. D. “*Frequency-dependent C(V) spectroscopy of the hole system in InAs quantum dots*”. **Physica E** **21**(2-4), 445(2004).
- ¹¹ http://www.mtmi.vu.lt/pfk/funkc_dariniai/diod/schottky.htm
- ¹² Prof. Luisa González Sotos, comunicación privada.
- ¹³ Daniel Granados y Jorge M García, “*Determination of the energy levels on InAs quantum dots with respect to the GaAs conduction band*”. **Nanotechnology** **16**. S282 (2005).

7 Conclusiones generales

Aunque las conclusiones principales obtenidas a lo largo del desarrollo de esta memoria se han ido presentando de manera resumida al final de cada capítulo, podemos presentar como epílogo algunas de las conclusiones más importantes de este trabajo de tesis doctoral.

- En el capítulo IV se han presentado los resultados concernientes a la fabricación de puntos cuánticos y anillos cuánticos. Se ha presentado un método reproducible para transformar QDs con una altura mayor de 7nm en QRs, empleando para producir este cambio en la morfología un recubrimiento parcial de 2nm de GaAs, empleando para ello una temperatura del sustrato de 470°C y un flujo molecular de As₂ de 1.5×10^{-6} torr. Este resultado ha permitido que otros laboratorios de MBE hayan producido anillos cuánticos, de InAs sobre GaAs y de SiGe sobre Si. Se ha propuesto un modelo de formación de los anillos cuánticos basado en la competición entre mecanismos dinámicos, cinéticos y termodinámicos, a saber: El cambio de fase de InAs sólido en el ápice de QDs, a fases de In(InAs) que flotan sobre la superficie de GaAs(001) originado por la tensión biaxial inducida por el recubrimiento de GaAs; el proceso de Dewetting, la interdifusión de In-Ga que da lugar a la formación de una aleación de In-GaAs inmóvil en el borde del QD original, y la segregación y difusión de In(As) sobre la superficie del sustrato.
- En el capítulo V se ha demostrado la posibilidad de fabricar capas apiladas de QRs. Demostrando que para espaciadores de GaAs entre las capas apiladas mayores de 6nm, es posible obtener propiedades para la morfología de los QRs y la emisión óptica similares a las de

muestras con una capa única de QRS. Se ha demostrado mediante sección transversal de XTEM que en algunas regiones de muestras con tres capas apiladas de QRS, separadas por espaciadores de 3 y 6nm, se produce un ordenamiento vertical de los QR. Además, se ha resuelto por primera vez la estructura interna (morfología y composición) de QRS embebidos en matrices de GaAs. Demostrando que en cierto sentido, una morfología anular se mantiene después del recubrimiento total con GaAs, aunque los QRS no llegan a presentar un agujero en el centro, sino más bien una depresión.

- En el capítulo VI se ha determinado mediante espectroscopia de capacitancia voltaje, y por primera vez en la literatura, el esquema completo de niveles energéticos para anillos cuánticos, con respecto al borde de la banda de conducción y de la banda de valencia.

8 Apéndice A

http://www.aps.org/meet/MAR06/baps/all_MAR06.pdf

10:36AM A36.00014 Observation of the Aharonov-Bohm Effect in Self-Assembled InGaAs/GaAs Nano-Volcanoes

¹, N.A.J.M. KLEEMANS, P. OFFERMANS, J.H. WOLTER, P.M. KOENRAAD, Department of Semiconductor Physics, TU Eindhoven, The Netherlands,
I.M.A. BOMINAAR-SILKENS, U. ZEITLER, P.C.M. CHRISTIANEN, J.C. MAAN, High Field Magnet Laboratory, Radboud University Nijmegen, The Netherlands,
D. GRANADOS, J.M. GARCÍA, Instituto de Microelectronica de Madrid, CSIC, Spain,
V.M. FOMIN, V.N. GLADILIN, J.T. DEVREESE, TFVS, Universiteit Antwerpen, Belgium

According to our X-STM data, self-assembled InGaAs/GaAs nano-volcanoes are characterized by an asymmetric rim and a depression rather than an opening at the center. We show that these asymmetric singly connected structures still can effectively manifest the electronic properties, like the Aharonov-Bohm (AB) oscillations, peculiar to the doubly connected geometry of ideal rings. AB oscillations in the persistent current are observed in low temperature magnetization measurements using torsion magnetometry in magnetic fields up to 15 T.

The experimental results are in excellent agreement with theoretical predictions for strained nano-volcanoes.

¹The work has been supported by the GOA BOF UA 2000, IUAP, FWO-V project G.0435.03, the WOG WO.035.04N (Belgium), MEC NANOSELF project (Spain) and the EC SANDiE Network of Excellence.

9 Listado de publicaciones relacionadas con este trabajo

Benito Alen, Juan Martínez-Pastor, Daniel Granados and Jorge M. García
“Continuum and discrete excitation spectrum of single quantum rings”
Phys. Rev. B 72, 155331, October 2005

Offermans P, Koenraad PM, Wolter JH, Granados D, Garcia JM, Fomin VM, Gladilin
, VN, Devreese JT
“Atomic-scale structure of self-assembled In(Ga)As quantum rings in GaAs”
Applied Physics Letters 87, 13, 131902, September 2005

F. Pulizzi, D. Walker, A. Patané, L. Eaves, and M. Henini, D. Granados, J.M. Garcia,
V.V. Rudenkov, P.C.M. Christianen, J.C. Maan, P. Offermans P.M. Koenraad and G.
Hilll.
“Excited states of ring-shaped (InGa)As quantum dots in a GaAs/(AlGa)As quantum
well”
Phys. Rev. B 72, 8, 085309, August 2005

D. Granados, J. M. García
“Determination of the energy levels on InAs quantum dots with respect to the GaAs
conduction band”
Nanotechnology 16, S282, 5, May 2005

D. Granados, J. M. García, T. Ben and S. I. Molina
“Vertical order in stacked layers of self-assembled In(Ga)As quantum rings on GaAs
(001)”
Applied physics letters 86, 7, 071918, February 2005

Ferran Suárez, Daniel Granados, María Luisa Dotor and Jorge M García
“Laser devices with stacked layers of InGaAs/GaAs quantum rings”
Nanotechnology 15, 4, S126, April 2004

Jorge M. García, Daniel Granados, Juan Pedro Silveira and Fernando Briones
“In segregation effects during quantum dot and quantum ring formation on GaAs(001)”
Microelectronics Journal 35, 1, January 2004

Daniel Granados y Jorge M. García
“Customized Nanostructures MBE Growth: From QD to QR”
Journal of Crystal Growth 251, 1-4, 213, April 2003

K. Takehana, F. Pulizzi, A. Patané, M. Henini, P. C. Main, L. Eaves,
D. Granados and J. M. Garcia
“Controlling the shape of InAs self-assembled quantum dots by thin GaAs capping layers”
Journal of Crystal Growth 251, 1-4, 155, April 2003

Daniel Granados and Jorge M García
“In(Ga)As self-assembled quantum ring formation by molecular beam epitaxy”
Appl. Phys. Lett. 82, 15, 2401, April 2003